

MEMORIAS



**51º CONGRESO MEXICANO
DE QUÍMICA**

**35º CONGRESO NACIONAL
DE EDUCACIÓN QUÍMICA
Y LA EXPOQUÍMICA**

**28 SEPT - 1 OCT
PACHUCA, HIDALGO**

2016



**CIUDAD DEL CONOCIMIENTO
UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE HIDALGO**



Programa de los Congresos de la Sociedad Química de México

28 de septiembre al 1° de octubre
“Ciudad del Conocimiento”
Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo



CONTENIDO

BIENVENIDA	3
AGRADECIMIENTOS	3
COMITÉ ORGANIZADOR	4
COMITÉ EJECUTIVO NACIONAL	5
EXPOQUÍMICA	6
INSTITUCIONES PATROCINADORAS Y COLABORADORAS	9
PLANO DE ACTIVIDADES "CIUDAD DEL CONOCIMIENTO"	11
TALLERES INFANTILES	12
PROGRAMA GENERAL DE ACTIVIDADES	15
CONCURSO NACIONAL DE CARTELES ESTUDIANTILES	26
PROGRAMA GENERAL DE TRABAJOS EN MODALIDAD ORAL	27
PROGRAMA GENERAL DE TRABAJOS EN MODALIDAD CARTEL	28
PLENARIAS	29
SIMPOSIOS	36
PREMIO NACIONAL DE QUÍMICA "ANDRÉS MANUEL DEL RÍO"	38
PREMIO A LAS MEJORES TESIS DE LICENCIATURA, MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS	38
RAFAEL ILLESCAS FRISBIE, 2016	38
CURSOS PRE - CONGRESOS	39
TALLERES	43
PROGRAMA EN EXTENSO DE TRABAJOS ESTUDIANTILES EN MODALIDAD CARTEL	50
PROGRAMA EN EXTENSO DE TRABAJOS PROFESIONALES EN MODALIDAD CARTEL	57
PROGRAMA EN EXTENSO DE TRABAJOS PROFESIONALES EN MODALIDAD ORAL	64
ÍNDICE ONOMÁSTICO	71

BIENVENIDA

A NUESTROS COLEGAS, AMIGOS E INVITADOS:

Es para mí un honor presidir a la Sociedad Química de México en tan importantes fechas: La celebración de nuestro 60 Aniversario, la realización de la quincuagésima primera edición del Congreso Mexicano de Química y el trigésimo quinto 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 nuestro 51° Congreso Mexicano de Química y también por el aniversario 35° Congreso de Educación Química, y como parte de los festejos de nuestro 60° aniversario, hoy tenemos para todos ustedes un programa de excelencia académica en el cual estarán participando destacados investigadores y profesores tanto nacionales como extranjeros.

Además, que oportunidad maravillosa poder desarrollar nuestras actividades en la Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, prestigiosa institución a nivel nacional, con un posgrado en Química incluida en el Padrón del Programa Nacional de Posgrados de Calidad (PNPC) del CONACYT.

Como presidente de la Sociedad Química de México, A.C. es un honor encabezar este esfuerzo conjunto y celebrar a lado de todos Ustedes esta 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 cultural de un estado como el de Hidalgo.

Dr. Benjamín Velasco Bejarano

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

AGRADECIMIENTOS

El Comité Organizador del 51° Congreso Mexicano de Química y el 35° Congreso Nacional de Educación Química integrado por la Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo y la Sociedad Química de México, A.C., expresa su agradecimiento a todos los participantes que en esta ocasión coinciden en la ciudad de Pachuca entre el 28 de septiembre y el 1° de octubre de 2016.

Como marco para el desarrollo de las actividades de los congresos, se eligió la Ciudad del Conocimiento de la UAEH. Este es un espacio amplio, con sabor universitario por todos lados, donde nuestros congresos tienen la oportunidad de llegar a muchos estudiantes no sólo de química, sino de todas aquellas carreras y posgrados que coinciden aquí.

La asistencia esperada es de 600 personas en las actividades académicas y cerca de 500 niños y jóvenes en las actividades de divulgación, enmarcadas en el Festival de la Química. Esto significa cuatro días plenos 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 su trabajo, 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 agradecer a la American Chemical Society el haberse sumado a la celebración del 60 Aniversario 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.

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 60 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.

SOCIEDAD QUÍMICA DE MÉXICO, A.C.

"La química nos une"

COMITÉ ORGANIZADOR

Presidente Honorario

Dr. Mario J. Molina, Premio Nobel de Química

Presidente Nacional

Dr. Benjamín Velasco Bejarano, FES-C.UNAM

Presidente Sección Valle de México, SQM

Dr. Ignacio González Martínez, UAM - I

Presidente de los Congresos 51° Mexicano de Química y 35° Nacional de Educación Química

Dra. María de Jesús Rosales Hoz, CINVESTAV

Presidente Nacional Electa

Comité Científico del 51° Congreso Mexicano de Química

Dr. Benjamín Velasco Bejarano, FES-C.UNAM

Dr. Miguel Ángel Romero Martínez del Sobral, Inv. Independiente

Dr. Ignacio González Martínez, UAM - I

Dra. María de Jesús Rosales Hoz, CINVESTAV

Comité Científico del 35° Congreso Nacional de Educación Química

Dr. Adolfo Obaya Valdivia, FES-C.UNAM

Dr. Carlos Rius Alonso, FQ- UNAM

Concurso Nacional de Carteles Estudiantiles

Presidente Honorario

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

Presidente del Concurso

M. en C. Olivia Soria Arteché, UAM-Xoc.

Coordinadores del Concurso

Dr. René Miranda Ruvalcaba, FES-C.UNAM

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

M. en C. Elizabeth Nieto Calleja, FQ-UNAM

Dr. J. Jesús Martín Torres Valencia, UAEH

Dr. José Roberto Villagómez Ibarra, UAEH

Presidente Local de Congresos

Dr. Antonio Rafael Tapia Benavides, UAEH

Comité Organizador Local

Dr. Carlos Andrés Galán Vidal, UAEH

Dra. Gloria Sánchez Cabrera, UAEH

Dr. J. Martín Torres Valencia, UAEH

Dr. Judith Jaimez Ordaz, UAEH

Dra. Ma. del Rosario Osti Castillo, UAEH

Dra. Noemí Andrade López, UAEH

Dr. Oscar Rodolfo Suárez, UAEH

Dr. Simplicio González Montiel, UAEH

SOCIEDAD QUÍMICA DE MÉXICO

Comité de Finanzas y Logística

M. en C. Olivia Sparza Guadarrama, SQM

Mauricio Vargas Hernández, SQM

MVZ. Adriana Vázquez Aguirre, SQM

Exposición Química de Equipo y Libros

Mauricio Vargas Hernández, SQM

Planeación y Desarrollo de congresos

MVZ. Adriana Vázquez Aguirre, SQM

Lic. Lizbeth Méndez Martínez, SQM

Acervo histórico

Lic. Estefanie L. Ramírez Cruz

Logística y Audiovisual

M. en C. Samuel Oropeza Estrada, ESIQIE - IPN

Comunicación y Difusión

Lic. Lizbeth Méndez Martínez, SQM

Dr. Julio César López Martínez, U. Gto

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

Las ideas y opiniones escritas en las 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 investigación ni de los resultados de las mismas, 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.

COMITÉ EJECUTIVO NACIONAL

Período
1° de enero de 2016 a 31 de diciembre de 2017

Presidente Nacional

Dr. Benjamín Velasco Bejarano

Secretaría

M.en C. Olivia Soria Arteché

Tesorera

QFB. Consuelo García Manrique

Vocal Académico

Dra. Elisa Leyva Ramos

Vocal Académico

Dr. Ignacio Rivero Espejel

Vocal Industrial

Dr. Miguel Ángel Romero Martínez del Sobral

Vocal Industrial

Dra. Irma Patricia Flores Allier

Vice Presidente Nacional Electa

Dra. María de Jesús Rosales Hoz

Pro Secretaría

Dra. Itzel Guerrero Ríos

Pro Tesorero

M.en C. José Manuel Méndez Stivalet

Vice Vocal Académico

Dr. Alberto Vela Amieva

Vice Vocal Académico

Dra. Ofelia Güitrón Robles

Vice Vocal Industrial

M. en C. Georgina E. Espinosa Pérez

Vice Vocal Industrial

Dr. David Pierre Pillon

**POSGRADO INSTITUCIONAL
EN CIENCIAS QUÍMICAS Y BIOQUÍMICAS**



UADY
UNIVERSIDAD
AUTÓNOMA
DE YUCATÁN

Maestría y Doctorado

Registrado en el PNPC CONACYT

Áreas

- Química Análítica
- Bioquímica y Química Biorgánica
- Ingeniería de Procesos Químicos y Biológicos

Facultades participantes

- Facultad de Ingeniería Química
- Facultad de Química

Ingreso

- Maestría anual (agosto)
- Doctorado semestral (enero - agosto)

Informes

<http://www.picqb.uady.mx>

Correo

picqb@correo.uady.mx
victor.arana@correo.uady.mx

EXPOQUÍMICA

AGRADECEMOS LA PARTICIPACIÓN A LAS INDUSTRIAS Y EMPRESAS EXPOSITORAS

SUMINISTROS TECNOLÓGICOS PARA LABORATORIO, S.A. DE C.V. (SUTEK)



Somos proveedores de Equipo de Laboratorio para Enseñanza e Investigación en Ciencias Químicas y afines. Somos representantes exclusivos de prestigiadas empresas Europeas y Norteamericanas, mundialmente reconocidas por su calidad y liderazgo. Contamos con equipos para: Ing. Química, Ing. Bioquímica, Biotecnología, Op. Unitarias, Ing. Petroquímica, Tecnología Alimentaria, Tratamiento de Aguas, Mecánica de Fluidos, Transferencia de Calor y mucho más.

www.sutek.com.mx

ANTON PAAR

Desarrolla, produce y distribuye instrumentos de alta precisión para laboratorio y líneas de proceso. Es el líder mundial en medición de densidad, concentración, así como en el campo de reometría. Otras áreas de especialidad son ensayos para la industria petroquímica, síntesis de microondas y preparación de muestras, caracterización de materiales, refractometría y polarimetría, tan sólo por mencionar los más importantes.

<http://www.anton-paar.com/mx-es/>



PERKIN ELMER DE MÉXICO

Empresa líder mundial en equipos para Analítica Instrumental, presente en México desde 1965, ofreciendo equipos de Análisis Térmico (DSC, TGA, DMA, STA), Cromatografía de Líquidos (HPLC), Cromatografía de gases con acoplamiento a Espectrometría de Masas, Espectrofotómetros de Absorción Atómica, Espectrofotómetros de Infrarrojo con Transformadas de Fourier, Espectrofotómetros Ultravioleta Visible / UV Vis NIR, Espectrofotómetros de Fluorescencia, Polarímetros, cursos de capacitación, contratos de mantenimiento, desarrollo de métodos, etc.

www.perkinelmer.com



PANAMERICANA DE PATENTES Y MARCAS. S.C

Nos encargamos de todos los aspectos relacionados con la Propiedad Intelectual y los mecanismos para protegerla, así como de velar por los recursos o activos de entidades grandes, pequeñas y de individuos. Desde 1942, Nuestro reto es ayudar a crear e implementar estrategias. Despacho formado por un equipo de abogados, ingenieros, químicos, biólogos, tenemos la ventaja de asesorarte, realizar estudios profundos, además de brindarte un servicio rápido y eficiente, así como precios muy competitivos.

www.ppm.com.mx



CORPORACIÓN ANALÍTICA INTEGRAL S.A. DE C.V (CANITEC)

Canitec, empresa mexicana dedicada a la distribución de sistemas analíticos: HPLC-UHPLC, IC, GC, disolución, absorción atómica, espectroscopia UV-Vis, TOC/TN, ICP-OES e ICP-MS, preparación automatizada de muestras, software para cromatografía y disolución. Venta de consumibles y servicio de mantenimiento. Canitec distribuye las marcas Hanson Research, Thermo Scientific, Analytik Jena, Gilson, QLA y Automated Lab Systems.

www.canitec.com.mx



PROMARSA DEL CENTRO, S.A. DE C.V.

Desde 1988, es proveedor industrial de equipos y refacciones de importación, caracterizados por su alta calidad y reconocimiento en el mercado nacional e internacional.

Nuestros productos atienden a las necesidades de las industrias farmacéutica, cosmetológica, alimentos y bebidas, biotecnología, papelería, tratamiento de aguas, química y petroquímica. Nos hemos asegurado que todos nuestros productos cumplan con las regulaciones de cada aplicación para asegurar su debida operación.

Resaltan, entre otros, los siguientes estándares internacionales: FDA, GMP, ATEX, ISO, USP, 3A, BPE, TUV, ASME, API, etc.

<http://www.promarsadelcentro.com/>



LEACSA

Especialistas en Cromatografía comercializa equipos, consumibles y accesorios para las técnicas analíticas de separación (HPLC, GC, SPE, TLC) para la industria química, farmacéutica, petroquímica e investigación. Brinda soluciones integrales a sus problemas analíticos; apoyándoles con asesorías y tiempos de entrega adecuados. Pone a su disposición su laboratorio de aplicaciones para pruebas de adecuación, desarrollo, optimización y preparación de muestras.

<http://leacsa.com.mx/>



SKILL TECH

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.

www.skilltech.mx



**ABASTECEDERA TECNOLÓGICA
ESPECIALIZADA SA DE CV
(ABATEC)**



Somos distribuidores exclusivos de NuAire líder mundial en gabinetes de seguridad biológica y flujo laminar, incubadoras de CO₂ y centrifugas. Le proporcionamos soluciones integrales para laboratorios de control de calidad industrial y de investigación, nos especializamos en el análisis de proteína por el método DUMAS, también conocido como método de combustión. Le ofrecemos la última tecnología en Analizadores de Proteína/Nitrógeno de la prestigiosa marca VELP; de igual forma manejamos toda línea de Calorímetros de la reconocida marca IKA.

www.abatec.com.mx

MAINEQ DE MÉXICO, S.A. DE C.V.

Empresa dedicada a la distribución de Equipo Médico y Laboratorio, damos mantenimiento a microscopios

Estamos ubicados en la Ciudad de México

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



EL CRISOL

Empresa mexicana dedicada a la distri-



EL CRISOL
SA DE CV

APARATOS, MATERIALES
PARA LABORATORIOS
ESCUELAS E INDUSTRIAS

bución de material para laboratorios, industria, de control de calidad, investigación y educacionales, con más de 13,000 artículos diferentes en marcas prestigiadas nacionales y de importación.

Contamos con servicio técnico especializado y capacitado por nuestros proveedores en el que le podemos ofrecer asesoría para su correcta selección, instalación, capacitación, puesta en marcha, servicio post-venta y reparación con refacciones originales, además de ofrecerle la mejor disponibilidad de productos del mercado con precios competitivos.

En nuestras siete sucursales, redes sociales o vía telefónica le brindaremos la mejor atención.

<http://elcrisol.com.mx/>

DICLAB

Es la Asociación de Distribuidores de Instrumentos para Uso Científico y Materiales para Laboratorio que agrupa a los proveedores líderes en insumos y equipamiento para Laboratorios de Análisis Ciencias de la Vida e Investigación.

Todos los años, Diclab te invita a la exposición más importante del ramo.

<http://www.expodiclab.com>



COSMOS

Logra la convergencia entre grandes, medianas, pequeñas y micro empresas de la industria, tanto nacionales como internacionales, con un mismo objetivo, hacer negocios en México.

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



**AUREUS SOLUCIONES INTEGRALES
PARA LABORATORIO, S.A. DE C.V.**

Somos proveedores de Resonancia Magnética Nuclear, Reactores de Flujo

Continuo y Sistemas de Microfluidica.

<http://aureusmexico.com/>



EQUIPAR, S.A. de C.V.

Compañía establecida en el año de 1942, 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. Contamos con oficinas de venta en Guadalajara, Querétaro y Puebla. 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.

Representamos a una gran variedad de fabricantes y proveedores de instrumentos, contamos con diversas líneas de equipos tanto exclusivas como autorizadas en la República Mexicana, entre las que se mencionan: Cole Parmer, Büchi, Parr Instruments, Brookfield, Labconco, Eppendorf, YSI, Julabo, Sartorius, y otras.

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



PROVITEC

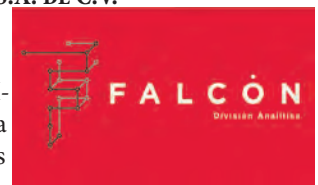
Fabricaciones, reparaciones y adaptaciones en vidrio de borosilicato.



INSTRUMENTOS Y EQUIPO FALCON, S.A. DE C.V.

Es una Empresa 100% mexicana, con una presencia de más de 35 años en el mercado de equipo analítico, representando marcas líderes a nivel mundial como CEM (Equipos de Microondas para laboratorio) y Thermo Scientific (Cromatografía de Líquidos, Cromatografía de Gases, Espectrometría de Masas, Espectroscopía Molecular, Análisis Elemental).

<http://www.falconmx.com/>



INOLAB

Somos una empresa especializada en servicio y equipamiento de laboratorios con experiencia de más de catorce años en el mercado.

Proporcionando la asesoría técnica- comercial especializada para los Planes de la inversión en equipamiento de acuerdo a sus necesidades Específicas.

<http://www.inolab.com>



BECKMAN COULTER DE MÉXICO - DIVISIÓN LIFE SCIENCES

Desarrolla, fabrica y comercializa productos que simplifican, automatizan e innovan pruebas biomédicas complejas.

Durante más de 75 años, nuestros productos han estado haciendo una diferencia en la vida de las personas mediante la mejora de la productividad de los profesionales médicos y científicos, el suministro de información crítica y la entrega de soluciones de confianza para la investigación y el descubrimiento.

<https://www.beckmancoulter.com/>

AB SCIEX, S.A. DE C.V.



Compra, venta, distribución de instrumentos y equipo científico biotecnológico y áreas relacionadas a espectrometría de masas líquidos masas y maldi tof.

<https://sciex.com/>



AGRADECEMOS LA PARTICIPACIÓN A LAS UNIVERSIDADES E INSTITUCIONES EXPOSITORAS

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES**CUAUTITLÁN-UNAM**

Es una entidad multidisciplinaria de la Universidad Nacional Autónoma de México, reconocida por la excelencia de sus programas tanto académicos como de investigación y extensión de la cultura; ocupada en mejorar los niveles de calidad y competitividad educativa a fin de ofrecer una formación integral a toda la comunidad universitaria. La visión es, por tanto, ser una institución de liderazgo académico a nivel nacional e internacional.

<http://www.cuautitlan.unam.mx/index.html>

**WILEY**

Es una editorial científica con más de 200 años de existencia. Publica libros, revistas científicas, y enciclopedias de química (Alguna de ellas con más de 100 años de liderazgo, como ULLMANN'S Encyclopedia of Industrial Chemistry:

<http://onlinelibrary.wiley.com/>

**CENTRO DE INVESTIGACIÓN Y ALIMENTACIÓN Y DESARROLLO, A.C. (CIAD)**

Es un Centro Público multidisciplinario que ofrece 4 posgrados: Maestría y Doctorado en Ciencias con 10 opciones terminales:

Acuicultura, Biopolímeros, Horticultura, Biotecnología, Bioquímica, Ecología y medio ambiente, Microbiología, Nutrición, Ciencia y Tecnología de Alimentos y Toxicología. Maestría y Doctorado en Desarrollo Regional en 4 áreas del conocimiento:

Economía y desarrollo regional, Estudios sociales sobre alimentación y desarrollo, Estudios ambientales y socioculturales del desarrollo, Estudios de desarrollo humano y vulnerabilidad social.

www.ciad.mx

**UNIVERSIDAD****IBEROAMERICANA**

Confiada a la Compañía de Jesús, a más de 70 años de su creación, la IBERO se ha dedicado a formar los hombres y mujeres que México necesita. Su liderazgo educativo ha ido más allá de las aulas y la ha colocado como una de las mejores universidades privadas a nivel nacional e internacional. La Universidad Iberoamericana ofrece un amplio espectro de programas académicos, diseñados para cumplir las exigencias de formación humana y profesional que demandan nuestros estudiantes y la sociedad. En la IBERO se ofrecen 34 programas de licenciatura y 38 programas de posgrado (20 de ellos reconocidos por el PNPIC): 2 especialidades, 26 maestrías y 10 doctorados. Asimismo, se cuenta con un vasto número de diplomados y cursos a través de la Dirección de Educación Continua.

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

**UAM – UNIDAD IZTAPALAPA**

Es una universidad pública mexicana, fundada en 1974. La institución tiene como propósito el estar profundamente ligada al entorno social y humano, conservando sea la vanguardia, con constante investigación y reinención de la educación superior. Como universidad autónoma es un organismo público, descentralizado del Estado, basada en los principios de libertad de cátedra y de investigación, e inspirada en todas las corrientes del pensamiento.

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

**UNIVERSIDAD****AUTÓNOMA DEL ESTADO DE HIDALGO**

¿Por qué estudiar en la UAEH?

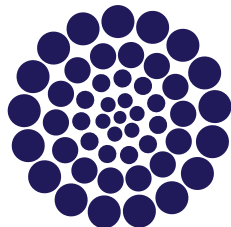
Te compartimos características que animan a pertenecer a nuestra Comunidad:

- Tenemos experiencia: La UAEH es la universidad más antigua del estado de Hidalgo.
- Nos interesa tu desarrollo: La UAEH tiene una excelente reputación de fortaleza institucional por su estabilidad, paz y tolerancia.
- Cuidamos tu futuro: El gobierno de nuestras autoridades privilegia la ley, la integridad académica y el rigor científico.

<http://www.uaeh.edu.mx/>



INSTITUCIONES PATROCINADORAS Y COLABORADORAS



CONACYT

Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología



ACS

Chemistry for Life®

The American Chemical Society



Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo



WILEY



CENA • BAILE

51° CONGRESO MEXICANO DE QUÍMICA

35° CONGRESO NACIONAL DE
EDUCACIÓN QUÍMICA

La Sociedad Química de México A.C. y la Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo le invitan a la Cena Baile con motivo del Congreso Mexicano de Química y el Congreso Nacional de Educación Química a realizarse el **Viernes 30 de Septiembre de 2016** en el Salón Universitario: Centro de Convenciones -CEUNI- Av. Universidad s/N Col. Santiago Jaltepec (CEUNI) C.P. 4282

**•PREMIACIÓN DEL
CONCURSO NACIONAL DE CARTELES ESTUDIANTILES
•RIFA DE OBSEQUIOS DE LOS PATROCINADORES**

VENTA DE BOLETOS DURANTE EL CONGRESO:
EN EL ÁREA DE REGISTRO Y
EN EL STAND DE LA SQM EN LA EXPOQUÍMICA

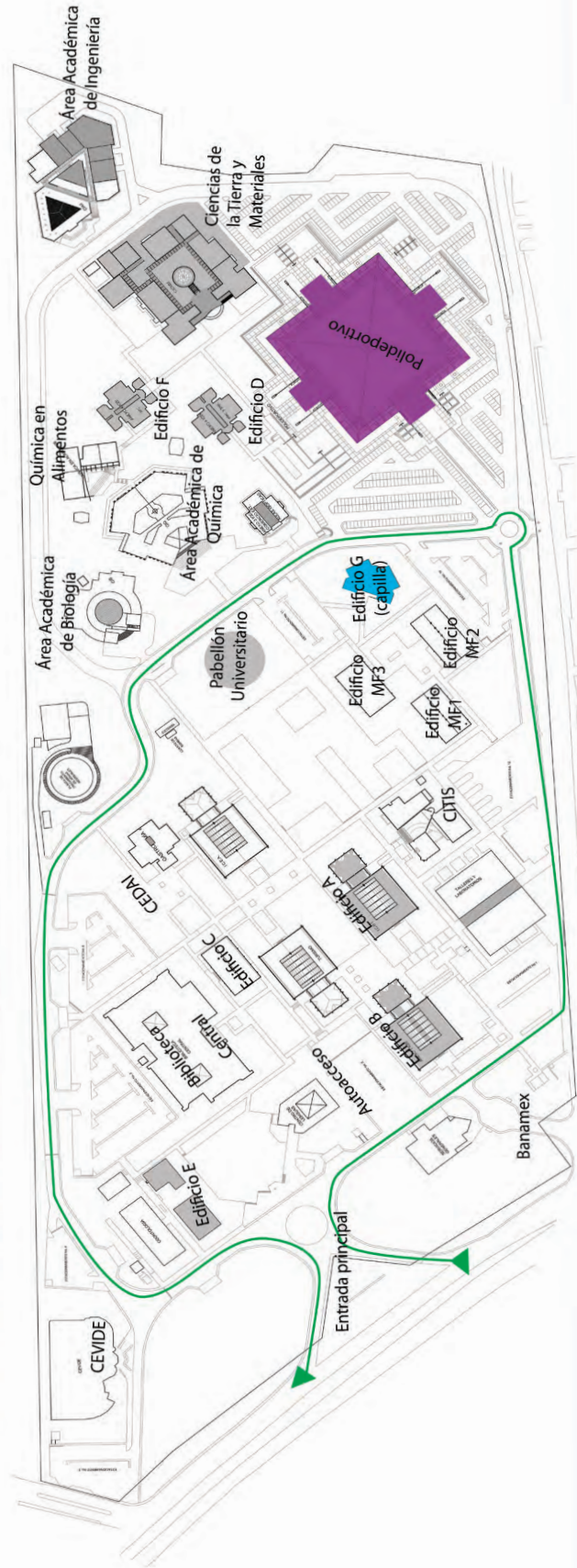
DONATIVO \$250 p/p

PLANO DE ACTIVIDADES "CIUDAD DEL CONOCIMIENTO"

51° Congreso Mexicano de Química
35° Congreso Nacional de Educación Química

del 28 de septiembre al 1 de octubre de 2016

- Dirección de la circulación en Ciudad del Conocimiento
- Simposium y talleres
- Plenarias, exposición de carteles y Expoquímica





TALLERES INFANTILES



Actividades de divulgación científica, dirigidas a:

- Niños que cursan el nivel educativo de Primaria y Secundaria
- Docentes interesados en la ciencia
- Público en general

HORARIO:

- Matutino: 10 a 12 horas.
- Vespertino: 16 a 18 horas.

TALLERES

- Polímeros: Bloques de construcción biodegradables: “Magic Nuudles”
- Fuerzas intermoleculares: “Situación pegajosa”
- Ácidos o bases, indicadores
- Fuerzas intermoleculares: Impresión colorida con espuma
- La química, juego de niños.
- Fuego mágico.
- Pasta de dientes para elefantes.

RECORRIDOS POR LA TABLA PERIÓDICA MONUMENTAL

Recorre la TPM con los luchadores, superhéroes y villanos de la Química.

HORARIO:

- Matutino: 10 a 12 horas.
- Vespertino: 16 a 18 horas.





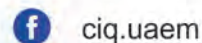
MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS

área terminal:

QUÍMICA



PNPC



(777) 329 70 00 ext. 6011 | posgradoenciencias@uaem.mx | www.ciq.uaem.mx



Av. Universidad 1001, Chamilpa, 62209 Cuernavaca, Morelos, México



La Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Autónoma de Coahuila, invita a egresados de licenciaturas e ingenierías a ingresar a la

MAESTRÍA EN CIENCIA Y TECNOLOGÍA QUÍMICA

Competencias Científicas e Innovación Tecnológica para la Sustentabilidad

donde los estudiantes adquirirán conocimientos, habilidades y destrezas que les permitirán participar en la implementación de procesos químicos para la generación de productos de calidad y alto valor agregado, imprescindibles para el desarrollo sostenible de la Sociedad.

Líneas de Investigación

Diseño y validación de métodos analíticos y electroquímicos

Nanotecnología aplicada

Síntesis Orgánica Verde

Química Computacional

Aprovechamiento de recursos naturales y residuos industriales

Procesos fisicoquímicos de purificación y separación

Los estudiantes cuentan con beca de CONACyT, ya que se tiene reconocimiento en el Programa Nacional de Posgrados de Calidad (PNPC). El ingreso es anual, en enero. Fecha límite de recepción de solicitudes: tercera semana de noviembre. Mayores informes: macteq@uadec.edu.mx, judith.amador@uadec.edu.mx.

<http://www.posgradoeinvestigacion.uadec.mx/Posgrados/PNPC/MCyTQ/inicio.html>

Ingeniería Química

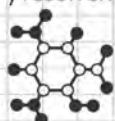
Te ofrece la oportunidad de prepararte en la carrera de Ingeniería Química, como un área de amplia aplicación en el Sector Académico y en el Ramo Industrial, proporcionando las competencias para investigar, generar y aplicar el conocimiento científico y tecnológico, que te permitan identificar y resolver:

- ❖ Problemas de Diseño
- ❖ Operación
- ❖ Adaptación
- ❖ Optimización
- ❖ Administración en Industrias Químicas y de Servicios

Con:

- ❖ Calidad
- ❖ Seguridad
- ❖ Economía

Usando racional y eficazmente los recursos naturales, conservando el medio ambiente cumpliendo el código ético de la profesión y participando en el bienestar de la Sociedad.



Mayores Informes:

Departamento de Ingeniería Química y Bioquímica
I.Q. Sonia Contreras Ballesteros M.D.E.S.
e-mail: sonia.contreras@itmatamros.edu.mx
Tel: (868) 8140952, 8140667,
8140953 Ext. 494

TECNOLOGÍA ES PROGRESO®

www.itmatamros.edu.mx

#OrgullosamenteGorilas



EL PROGRAMA DE MAESTRÍA Y
DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS
DE LA UNAM



¡Te invita a cursar la Maestría o el Doctorado!

Si estás interesado en continuar con una preparación académica sólida e iniciarte en los métodos de investigación, así como apoyar el desarrollo de estudios y proyectos, tanto de corte académico como del sector industrial o de servicios, te invitamos a registrarte al examen de admisión para la Maestría, misma que está catalogada como de Nivel Internacional o al Doctorado evaluado como Nivel Consolidado por el CONACYT.

El ingreso es semestral de acuerdo con el siguiente calendario:

Semestre 2018-1:

Periodo de registro para examen de admisión:	10 al 31 de enero del 2017
Realización del examen de ingreso:	27 y 28 de febrero
Publicación de los resultados para la Maestría:	15 de marzo
Entrevistas para los aspirantes al Doctorado:	28 y 29 de marzo
Publicación de los resultados para el Doctorado:	20 de abril
Inicio del semestre:	<u>7 de agosto de 2017</u>

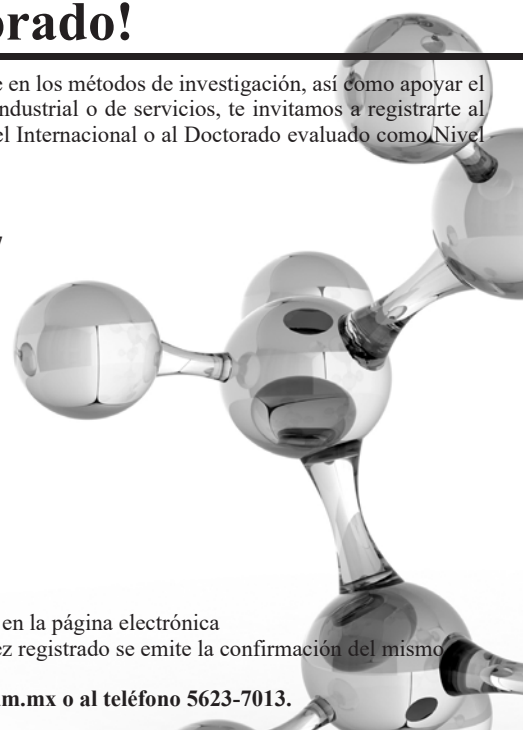
Semestre 2018-2:

Periodo de registro para examen de admisión:	1 al 31 de agosto de 2017
Realización del examen de ingreso:	25 y 26 de septiembre
Publicación de los resultados para la Maestría:	11 de octubre
Entrevistas para los aspirantes al Doctorado:	30 y 31 de octubre
Publicación de los resultados para el Doctorado:	14 de noviembre
Inicio del semestre:	<u>29 de enero de 2018</u>

El registro para el examen se realiza llenando el Formato de Registro, dispuesto en la página electrónica

<http://cienciasquimicas.posgrado.unam.mx> cuando se abra el periodo, una vez registrado se emite la confirmación del mismo y el procedimiento a seguir al correo electrónico del aspirante.

Para solicitar información adicional comunicarse a pcquimicas@posgrado.unam.mx o al teléfono 5623-7013.



PROGRAMA GENERAL DE ACTIVIDADES

51° CONGRESO MEXICANO DE QUÍMICA,
35° CONGRESO NACIONAL DE EDUCACIÓN QUÍMICA
Y LA EXPO QUÍMICA 2016
28 de septiembre al 1° de octubre de 2016
"Ciudad del Conocimiento", Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo
Pachuca de Soto, Hidalgo, México

MIÉRCOLES 28 SEPTIEMBRE		
HORARIO	ACTIVIDAD	SALÓN
8:00 - 9:30	Registro para Cursos Pre-congresos	Entrada de la Capilla
9:00 - 14:00	Registro para Congresos	Polideportivo Carlos Martínez Balmori
9:00 - 14:00	Cursos Pre - Congresos 1 Cromatografía de Líquidos acoplado a Espectrometría de Masas en la Época Moderna. Q.F.B. Guadalupe Miranda Zaragoza, SCIEX	Salón de la capilla 1 (Edificio A)
	Cursos Pre - Congresos 2 Interpretación de espectro de masas de proteínas C. a Dr. Sergio Agustín Román González, Responsable de la Unidad de Proteómica, INMEGEN Dra. Diana Ivette Aparicio Bautista, INMEGEN Dr. José Navarrete Perea, INMEGEN	Salón de la capilla 2 (Edificio A)
	Cursos Pre - Congresos 3 Análisis de simulaciones de Dinámica Molecular utilizando AMBER Dr. Rodrigo Galindo Murillo, Universidad de Utah Dr. Juan Carlos García Ramos, Facultad de Química, UNAM	Salón de la capilla 3 (Edificio A)
	Cursos Pre - Congresos 4 Cómo hacer búsquedas efectivas para encontrar la solución a problemas Químicos Dr. Carlos Antonio Rius Alonso, Facultad de Química, UNAM	Salón de la capilla 4 (Edificio A)
	Cursos Pre-Congresos 5 Química verde: Una vía para contribuir a la sostenibilidad Dr. René Miranda, FES-C, UNAM Dra. María Olivia Noguez Córdova, FES-C, UNAM	Salón de la capilla 10 (Edificio A)
	Cursos Pre Congresos 6 Criterios de Validez del Modelo lineal en Química Analítica Dra. María Gabriela Vargas Martínez. Laboratorio de Desarrollo de Métodos Analíticos L-401, FES-C, UNAM	Salón de la capilla 6 (Edificio A)
9:00 - 14:00	Cursos Pre - Congresos 7 Elucidación estructural de Moléculas Orgánicas Usando Espectrometría de Masas MSⁿ, Espectrometría de Masas de Alta Resolución y Exactitud de Masa MS HR/AM M. en C. Miguel Ángel Sánchez, Gerente de HPLC y Líquidos Masas Falcon División Analítica	Salón de la capilla 7 (Edificio A)

MIÉRCOLES 28 SEPTIEMBRE		
HORARIO	ACTIVIDAD	SALÓN
9:00 - 14:00	<p>Cursos Pre Congreso 8</p> <p>Electrodos, mantenimiento, usos, tipos e importancia Q.F.B. Sofía Arias Gaytán, Asesor de Marca Cole Parmer, EQUIPAR, S.A. DE C.V.</p>	Salón de la capilla 8 (Edificio A)
14:00 - 16:30	RECESO	
16:30 - 17:30	Registro	Polideportivo Carlos Martínez Balmori
16:30 - 18:30	<p>Ceremonia de Inauguración:</p> <ul style="list-style-type: none"> · Inauguración oficial · Entrega del Premio Nacional de Química "Andrés Manuel del Río". Área Académica en Docencia e Investigación y Área Tecnológica en Desarrollo Tecnológico. · Entrega de los Premios a las Mejores Tesis de Licenciatura, Maestría y Doctorado en Ciencias Químicas "Rafael Illescas Frisbie," 2016 · Plenaria Inaugural. <p>"Stitching and Weaving of Molecules into New Materials." Dr. Omar Yaghi. Department of Chemistry, University of California-Berkeley, Berkeley, CA, United States Presenta: Dra. María de Jesús Rosales Hoz</p>	Polideportivo Carlos Martínez Balmori Auditorio "Josefina García Quintanar"
18:30 - 19:30	Brindis	Polideportivo Carlos Martínez Balmori
19:30 - 20:00	Cierre de actividades académicas	

HORARIO	ACTIVIDAD	SALÓN
8:30 - 14:00	Registro	
9:00 - 9:30	Conferencia "El uso del clorito de sodio en la síntesis de alcaloides biológicamente activos" Premio a las Mejores Tesis de Licenciatura, Maestría y Doctorado en Ciencias Químicas "Rafael Illescas Frisbie," 2016. Nivel Doctorado. Dra. Lilia Fuentes Morales de la Facultad de Ciencias Químicas- BUAP Presenta: Dra. María de Jesús Rosales Hoz	Polideportivo Carlos Martínez Balmori Auditorio "Josefina García Quintanar"
9:30 - 10:00	Conferencia "Los Productos Naturales: Fuente de Inspiración para la Síntesis de Moléculas Funcionales." Dra. Rosa Luisa Santillan Baca. Profesora Investigadora. Departamento de Química. Centro de Investigación y de Estudios Avanzados. IPN Premio Nacional de Química "Andrés Manuel del Río", 2016. Área Investigación en Investigación Presenta: Dr. Armando Ariza Castolo	Polideportivo Carlos Martínez Balmori Auditorio "Josefina García Quintanar"
10:00 - 11:00	Conferencia Plenaria 2 "Correlación entre la estabilidad cinética y la flexibilidad térmica de las proteínas" Dr. Miguel A. Costas Basín, Facultad de Química, UNAM Presenta: Dra. María de Jesús Rosales Hoz	Polideportivo Carlos Martínez Balmori Auditorio "Josefina García Quintanar"
11:00 - 11:15	Inauguración de la Expoquímica	Acceso principal del Polideportivo Carlos Martínez Balmori
11:15 - 13:15	COFFEE BREAK	
11:15 - 13:15	Concurso Nacional de Carteles Estudiantiles, Nivel Licenciatura BIOQ, BTEC, CATL, ELEQ, FISQ, QAMB, QANA, QBIN, QALI, QCYS, QMAT, QPOL, QPNT, QINO, QMED, QNUC, QORG, QOME, QSML, QSUS, QTYC, EDUQ	Polideportivo Carlos Martínez Balmori
13:00 - 15:00	Presentación oral 1 Educación Química (EDUQ) Presentación oral 2 Química Orgánica (QORG) Presentación oral 3 Química de Materiales (QMAT) Presentación oral 4 Química Teórica y Computacional (QTYC) y Fisicoquímica (FISQ) Presentación oral 5 Química Ambiental (QAMB) Presentación oral 6 Química Medicinal (QMED) Presentación oral 7 Química Analítica (QANA) y Química Nuclear (QNUC)	Salón de la capilla 1 Salón de la capilla 2 Salón de la capilla 3 Salón de la capilla 4 Salón de la capilla 5 Salón de la capilla 6 Salón de la capilla 7
13:00 - 15:00	Taller 1 "Avances en Cromatografía de Gases Acoplado a Espectrometría de Masas." Q. Ignacio Zuñiga Pérez. Asesor de Ventas en el Área de Cromatografía de Gases. Perkin Elmer de México S.A. M. en C. Emilio Eslava Plascencia. Perkin Elmer de México S.A.	Salón de la capilla 8 (Edificio A)

JUEVES 29 DE SEPTIEMBRE		
HORARIO	ACTIVIDAD	SALÓN
	Taller 2 1. Scientific Publishing and Presenting (Sesión 1). Coordinado por American Chemical Society Dr. Alfonso González Montiel Application and product development consultant (Plastics and Nanotechnology)	Salón de la capilla 9 (Edificio A)
	Presentación de libros Libro: OPERACIONES UNITARIAS PARA LA INDUSTRIA ALIMENTARIA (Un enfoque basado en competencias) Autores : Antonio Valiente Barderas, Adolfo Eduardo Obaya Valdivia. Libro: Química Organometálica (Manual del Laboratorio) Autor: María Guillermina Rivera Martínez	Salón de la capilla 10 (Edificio A)
15:00 - 16:30	RECESO	
16:30 - 18:30	Registro	Polideportivo Carlos Martínez Balmori
16:30 - 17:30	Conferencia Plenaria 3 "Synthesis strategies for surface and nanostructure engineering of alkaline-based oxygen reduction electrocatalysts and the implications for metal-air batteries." Dr. Drew Higgins, Stanford University Presenta: Dr. Ignacio González M. UAM-I.	Polideportivo Carlos Martínez Balmori Auditorio "Josefina García Quintanar"
17:30 - 19:30	Taller 2 Communicating Science to the Public (continuación, Sesión 2). Coordina: American Chemical Society Bradley Miller, Ph.D., Director of the American Chemical Society (ACS) Office of International Activities	Salón de la capilla 2 (Edificio A)
17:30 - 20:30	Taller 3 Principios de modelado y similitud molecular . (Sesión 1) Duración: 3 horas Dr. José Luis Medina Franco, Facultad de Química, UNAM Dra. Karina Martínez Mayorga, Instituto de Química, UNAM	Salón de la capilla 3 (Edificio A)
17:30 - 19:30	Simposio 1 "La Enseñanza Experimental en la Química Analítica Contemporánea: ¿Qué Enseñar y Cómo Hacerlo?" Coordina: Dr. Alberto Rojas Hernández, UAM-I. <ul style="list-style-type: none"> • "Química Analítica a microescala total.", Dr. Alejandro Baeza, Facultad de Química-UNAM • "Aplicación de conceptos de equilibrio químico en la separación de fármacos por medio de membranas líquidas emulsionadas." Dr. Mario Ávila Rodríguez, Universidad de Guanajuato • "Integración de las Tecnologías de la Información y la Comunicación (TIC) en la enseñanza experimental de la Química Analítica." Dr. Carlos Andrés Galán Vidal, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo (UAEH) • "De la teoría de la química analítica al laboratorio." Dr. Alberto Rojas Hernández, UAM-I 	Edificio A Aula Magna, Luis Espinoza Farías

JUEVES 29 DE SEPTIEMBRE

HORARIO	ACTIVIDAD	SALÓN
17:30 - 19:30	<p>Simposio 2</p> <p>"Mecanismos de reacción en fotoquímica, fotocatalisis y catálisis de compuestos orgánicos."</p> <p>Coordina: Dra. Elisa Leyva, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Autónoma de San Luis Potosí</p> <ul style="list-style-type: none"> • "Fotoquímica y Fotocatalisis. Aspectos básicos y mecanismos de reacción." Dra. Elisa Leyva. Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Autónoma de San Luis Potosí • "La fotoquímica como energía de activación alterna." Dra. Denisse Atenea De Loera Carrera. Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Autónoma de San Luis Potosí • "Ampliando el Entendimiento de los Procesos Fotocatalíticos Mediante el uso de Técnicas Electroquímicas Convencionales." Dr. Próspero Acevedo Peña. Facultad de Química. UNAM • "Metanación de CO₂ Catalizada por Complejos y Nanopartículas de Metales de Transición Soportados en Óxidos Metálicos: Evidencia Espectroscópica de Intermediarios de Reacción." Dr. Juan Carlos Fierro González. Departamento de Ingeniería Química, IT de Celaya 	Auditorio del edificio MF3
17:30 - 19:30	<p>Simposio 3</p> <p>"Protección solar una visión Químico- Cosmética."</p> <p>Coordina: Dr. David Quintanar, Presidente de la Sociedad de Químicos Cosmetólogos de México A.C.- SQCM</p> <ul style="list-style-type: none"> • "¿Protección solar, cómo se encuentra el mercado?" Q.F.B. Ana María Xóchitl Calderón Duarte. Asesor, consultor independiente en cosmética avanzada. • "Conceptos y principios de acción de los protectores solares." Dr. Néstor Mendoza Muñoz. Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad de Colima. • "Efectos químicos en la piel por exposición a radiaciones." Dr. Gerardo Leyva Gómez. Investigador en Ciencias Médicas "C" del Laboratorio de Tejido Conjuntivo en el Instituto Nacional de Rehabilitación, Secretaría de Salud. • "La nanotecnología en la protección solar." Dr. David Quintanar Guerrero. Presidente de la Sociedad de Químicos Cosmetólogos de México, AC. 	Auditorio del edificio de Ciencias de la Tierra y Materiales
19:30 - 21:00	Selección de ganador del CNCE	Salón de la capilla 1 (Edificio A)
20:00 - 22:00	Actividad Cultural	

VIERNES 30 DE SEPTIEMBRE

HORARIO	ACTIVIDAD	SALÓN
8:30 - 14:00	Registro	
9:00 - 9:30	Conferencia " Silibina, sus derivados y su interacción con cúmulos metálicos: Un estudio teórico. " Premio a las Mejores Tesis de Licenciatura, Maestría y Doctorado en Ciencias Químicas "Rafael Illescas Frisbie," 2016. Nivel Maestría. M.en C. Miguel Reina Tapia del Instituto de Investigaciones en Materiales-UNAM Modera: Dra. María de Jesús Rosales Hoz	Polideportivo Carlos Martínez Balmori Auditorio "Josefina García Quintanar"
9:30 - 10:00	Conferencia " Experiencias en la enseñanza de la Química Orgánica a través del tiempo y el espacio. " Dr. José Guillermo Penieres Carrillo. Profesor Titular. Facultad de Estudios Superiores- Cuautitlán. UNAM Premio Nacional de Química "Andrés Manuel del Río", 2016. Área Académica en Docencia Presenta: Dr. Cecilio Álvarez Toledano	Polideportivo Carlos Martínez Balmori Auditorio "Josefina García Quintanar"
10:00 - 11:00	Conferencia Plenaria 4. " Desafíos en la enseñanza de química. Resultados y propuestas desde investigaciones educativas. " Dra. Lydia Raquel Galagovsky, Centro de Formación e Investigación en Enseñanza de las Ciencias, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales Universidad de Buenos Aires, Argentina Presenta: Dr. Benjamín Velasco	Polideportivo Carlos Martínez Balmori Auditorio "Josefina García Quintanar"
11:00 - 13:00	Exposición de carteles profesionales Educación Química (EDUQ) (16) Química Orgánica (QORG) Bioquímica (BIOQ) Biotecnología (BTEC) Química Analítica (QANA) Química Bioinorgánica (QBIN) Química de Alimentos (QALI) Química de Productos Naturales (QPNT) Química Inorgánica (QINO) Química Medicinal (QMED) Química Supramolecular (QSML) Química de Polímeros (QPOL)	Polideportivo Carlos Martínez Balmori
13:00 - 15:00	Presentación oral 8 Educación Química (EDUQ) 2	Salón de la capilla 1
13:00 - 15:00	Presentación oral 9 Educación Química (EDUQ) 3	Salón de la capilla 2
	Presentación oral 10 Química Orgánica (QORG) 2	Salón de la capilla 3
	Presentación oral 11 Química de Productos Naturales (QPNT)	Salón de la capilla 4
	Presentación oral 12 Química Ambiental (QAMB) Química Sustentable / Verde (QSUS)	Salón de la capilla 5
	Presentación oral 13 Química Medicinal (QMED) Química Bioinorgánica (QBIN) Bioquímica (BIOQ)	Salón de la capilla 6
	Presentación oral 14 Electroquímica (ELEQ)	Salón de la capilla 7

VIERNES 30 DE SEPTIEMBRE

HORARIO	ACTIVIDAD	SALÓN
13:00 - 15:00	Taller 2 Careers in Science. (Continuación, Sesión 3). Lily Raines, Ph.D., Senior Associate/Global Projects Manager at the American Chemical Society in the Office of International Activities	Salón de la capilla 8 (Edificio A)
15:00 - 16:30	RECESO	
16:30 - 18:30	Registro	
16:30 - 17:30	Conferencia Plenaria 5 "¿Qué formas de pensar debemos desarrollar en nuestras clases de química?" Dr. Vicente Talanquer, Department of Chemistry and Biochemistry, University of Arizona. Tucson, AZ Presenta: Dra. Lena Ruiz Azuara	Polideportivo Carlos Martínez Balmori Auditorio "Josefina García Quintanar"
17:30 - 19:30	Simposio 4 "Fuerzas Intermoleculares en la Educación Química." Coordina: Dr. Adolfo Obaya, FES-C, UNAM <ul style="list-style-type: none"> • "Fuerzas Intermoleculares: Una Revisión de su Enseñanza y Aprendizaje." Dra. Lydia Raquel Galagovsky, Centro de Formación e Investigación en Enseñanza de las Ciencias, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales Universidad de Buenos Aires, Argentina • "La importancia de involucrar a los estudiantes en la construcción de modelos." Dr. Vicente Talanquer, Department of Chemistry and Biochemistry, University of Arizona. Tucson, AZ • "La importancia del modelo de óxido reducción en la Educación Química." Dra. Yolanda Marina Vargas Rodríguez y Q.F.B. Jacqueline Suárez Piña. FES-Cuautitlán, UNAM • "El ciclo del azufre en educación química y su importancia en la biotecnología ambiental." Dra. Claudia Guerrero Barajas, Unidad Profesional Interdisciplinaria de Biotecnología (UPIBI) Instituto Politécnico Nacional. 	Edificio A Aula Magna, Luis Espinoza Farías
17:30 - 19:30	Simposio 5 "Síntesis de Materiales para la Producción y Almacenamiento de Energía." Coordina: Dr. Miguel Ángel Romero Martínez del Sobral, Investigador Independiente, Puebla, México <ul style="list-style-type: none"> • "El Proyecto de Energía Limpia: de la predicción a la síntesis." Dr. Carlos Amador Bedolla, Facultad de Química-UNAM • "Preparación y caracterización del $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ por síntesis sonoquímica, solvotermal y por electrohilado con uso en baterías recargables ion-litio." Dr. Eduardo Maximiano Sánchez Cervantes, Facultad de Química-UANL • "Materiales Cerámicos Polifuncionales con Aplicaciones en Medioambiente y Energía." Dra. Issis Claudette Romero Ibarra, Instituto Politécnico Nacional • "Síntesis de Nuevos Materiales Energéticos." Dr. Miguel Ángel Romero Martínez del Sobral, Investigador Independiente, Puebla, México 	Auditorio del edificio MF3

VIERNES 30 DE SEPTIEMBRE

HORARIO	ACTIVIDAD	SALÓN
17:30 - 19:30	<p>Simposio 6</p> <p>"Desarrollo de Fármacos: Estrategias químico-farmacéuticas en la búsqueda de sustancias bioactivas."</p> <p>Coordina: Dr. Gabriel Navarrete Vázquez, Universidad Autónoma del Estado de Morelos</p> <ul style="list-style-type: none"> • "La Química Computacional como Auxiliar en el Diseño Fármacos: Experiencias con Compuestos Tricíclicos y Compuestos de Origen Natural." Dr. Marco Antonio Loza Mejía. Universidad La Salle de la Ciudad de México. • "Síntesis, actividad tricomonocida y candidada de derivados de 2-fenil-2H-indazol y 2,3-difenil-2H-indazol." Jaime Pérez Villanueva, Universidad Autónoma Metropolitana Unidad Xochimilco. • "Descubrimiento de Ligandos Multitarget para el Tratamiento de Diabetes Mellitus II." Dr. Sergio Hidalgo Figueroa. UAM- X. • "Descubrimiento, diseño y síntesis de ligandos selectivos del receptor $\sigma 1$ en el tratamiento experimental del dolor. Análisis in combo de sus efectos antinociceptivos." Dr. Gabriel Navarrete Vázquez, UAEM. <p>Taller 2</p> <p>Selling your Science – Grantwriting. (Continuación, Sesión 4). Coordinado: American Chemical Society</p> <p>Ellene Tratras Contis, Ph.D. Professor of Chemistry and Director of the Creative Scientific Inquiry Experiences (CSIE) program at Eastern Michigan University (EMU)</p>	<p>Auditorio del edificio de Ciencias de la Tierra y Materiales</p> <p>Salón de la capilla 1 (Edificio A)</p>
17:30 - 20:30	<p>Taller 3</p> <p>Principios de modelado y similitud molecular (Continuación, Sesión 2)</p> <p>Duración: (3 horas)</p> <p>Dr. José Luis Medina Franco, Facultad de Química, UNAM</p> <p>Dra. Karina Martínez Mayorga, Instituto de Química, UNAM</p> <p>Taller 4</p> <p>Membranas Poliméricas, Propiedades y Aplicaciones.</p> <p>Dr. Joaquín Palacios Alquisira, Facultad de Química. UNAM</p> <p>Taller 5.</p> <p>Introducción a la nomenclatura heterocíclica.</p> <p>Dr. Arturo Arroyo Razo, FES-C. UNAM</p> <p>M. en C. Bernardo Francisco Torres, FES-C. UNAM</p>	<p>Salón de la capilla 2 (Edificio A)</p> <p>Salón de la capilla 3 (Edificio A)</p> <p>Salón de la capilla 4 (Edificio A)</p>
19:30 - 20:00	Cierre de actividades académicas	
21:00 - 2:00	<p>Cena-Baile.</p> <p>Premiación del Concurso Nacional de Carteles Estudiantiles.</p> <p>Actividad cultura</p>	<p>Salón Universitario (Centro de Convenciones -CEUNI-) Av. Universidad S/N Col. Santiago Jaltepec (CEUNI) C.P. 42182.</p>

SÁBADO 1° DE OCTUBRE

HORARIO	ACTIVIDAD	SALÓN
8:30 - 14:00	Registro	
9:00 - 9:30	Conferencia "Síntesis de nanopartículas de plata ultra pequeñas empleando química verde." Premio a las Mejores Tesis de Licenciatura, Maestría y Doctorado en Ciencias Químicas "Rafael Illescas Frisbie," 2016. Nivel Licenciatura. Ing. Francisco Javier Suárez Cerda del Instituto Tecnológico de Tijuana Presenta: Dra. María de Jesús Rosales Hoz	Polideportivo Carlos Martínez Balmori Auditorio "Josefina García Quintanar"
9:30 - 10:00	Conferencia "Oportunidades de Investigación, Innovación y Desarrollo en la Industria Farmoquímica en México." Dr. José Manuel Francisco Lara Ochoa. Director de Innovación y Desarrollo Tecnológico. Instituto de Investigaciones en Química Aplicada S.A. de C.V. Premio Nacional de Química "Andrés Manuel del Río", 2016. Área: Tecnológica en Desarrollo Tecnológico Presenta: Dr. Ignacio Rivera Cruz	
10:00 - 11:00	Conferencia Plenaria 6 "Crio-Microscopía Electrónica: una Revolución en la Bioquímica Estructural." Dr. Héctor Viadiu, Instituto de Química, Universidad Nacional Autónoma de México Presenta: Dr. Víctor Manuel Loyola, CICY	Polideportivo Carlos Martínez Balmori Auditorio "Josefina García Quintanar"
11:00 - 13:00	Coffee Break	
11:00 - 13:00	Exposición de carteles profesionales Educación Química (EDUQ) Química orgánica (QORG) Electroquímica (ELEQ) Fisicoquímica (FISQ) Química Ambiental (QAMB) Química de Materiales (QMAT) Química de Polímeros (QPOL) Química Organometálica (QOME) Química Sustentable / Verde (QSUS) Química Teórica y Computacional (QTYC)	Polideportivo Carlos Martínez Balmori
13:00 - 15:00	Presentación oral 15 Educación Química (EDUQ) Presentación oral 16 Educación Química (EDUQ) Presentación oral 17 Química Orgánica (QORG) Química de Alimentos (QALI) Biotecnología (BTEC) Presentación oral 18 Química de Materiales (QMAT) Química de Polímeros (QPOL) Química de Restauración y Arte (QRYA) Presentación oral 19 Química Organometálica (QOME) Química de Polímeros (QPOL) Presentación oral 20 Química Inorgánica (QINO) Presentación oral 21 Catálisis (CATL) Química Supramolecular (QSML)	Salón de la capilla 6 Salón de la capilla 2 Salón de la capilla 3 Salón de la capilla 4 Salón de la capilla 5 Salón de la capilla 1 Salón de la capilla 7 (Edificio A)

SÁBADO 1° DE OCTUBRE

HORARIO	ACTIVIDAD	SALÓN
15:00 - 16:30	RECESO	
15:30 - 18:00	Taller 6 " Degustación de vino " Jesús Díez Sánchez. Centro Enológico Cuota de recuperación: \$350.00 Cupo limitado	Polideportivo Carlos Martínez Balmori, área infantil
16:00 - 18:30	Simposio 7 " Química Teórica del Estado Sólido. " Coordina: Dr. Alberto Vela, Departamento de Química, CINVESTAV- <ul style="list-style-type: none"> • "Estudio sobre la reactividad de las superficies de hidróxidos dobles laminares usando la teoría de los funcionales de la densidad." Dr. Joel Ireta Moreno, Departamento de Química, UAM-I. • "Computational Methods in Solid State Chemistry and their Applications to Producing and Storing Clean Energy." Dr. José Luis Mendoza Córtes. Department of Chemical and Biomedical Engineering, College of Engineering in Florida State University. • "Modelado de superficies catalíticas." Dr. José Miguel Mora Fonz. Profesor-Investigador, Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. • "Enlaces y transformaciones químicas en materiales. Estudios ab initio sobre modelos periódicos." Dr. Claudio Zicovich Wilson. Profesor-Investigador del Instituto de Investigación en Ciencias Básicas y Aplicadas de la UAE-Morelos. 	Auditorio del edificio MF3
16:30 - 18:30	Simposio 8 " Sensores 2016. " Coordinan: Dra. Carolina Godoy y Dr. Anatoli Yatsimirski, Centro de Investigaciones Químicas, Universidad Autónoma del Estado de Morelos y Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México <ul style="list-style-type: none"> • "Sensores químicos y biosensores para la cuantificación electroquímica de analitos en medio acuoso." Dra. María Teresa Ramírez Silva, Área de Química Analítica, UAM-I. • "Desarrollo de sensores colorimétricos de iones metálicos.", Dr. Mario Alejandro Rivera, Centro de Investigaciones en Óptica • "Sensores basados en nanomateriales autoensamblados para el desarrollo de herramientas de diagnóstico inmediato de enfermedades." Dr. Gustavo Adolfo Zelada Guillén, Facultad de Química, UNAM • "Quimiosensores para análisis biológicos basados en receptores luminiscentes.", Dr. Alejandro Dorazco González, Centro Conjunto de Investigación en Química Sustentable, UNAM 	Auditorio del edificio de Ciencias de la Tierra y Materiales
16:30 - 18:30	Taller 7 " Desarrollo de Proyectos Colaborativos para el Aprendizaje de la Química. " Ing. Juan Guillermo Romero Álvarez-UNAM, Ing. Quím. Raquel López López, M. en C. Ana Lilia Saldívar Hernández	Salón de la capilla 10 (Edificio A)

SÁBADO 1° DE OCTUBRE

HORARIO	ACTIVIDAD	SALÓN
16:30 - 18:30	<p>Simposio 9</p> <p>"Química Orgánica. Síntesis Total."</p> <p>Coordina: Dr. J. Martín Torres Valencia, Presidente de la Academia Mexicana de Química Orgánica- AMQO</p> <ul style="list-style-type: none"> • "Síntesis Total de Productos Naturales Carbo- y Heterocíclicos." Dr. Joaquín Tamariz Mascarúa. Escuela Nacional de Ciencias Biológicas. Instituto Politécnico Nacional • "<Serpientes y Escaleras> en la Síntesis Total de <i>Flustraminas de Flustra foliacea</i>." Dra. Martha Sonia Morales Ríos. Departamento de Química del Cinvestav-IPN • "Secuencias radicalarias-iónicas: Herramientas útiles en síntesis orgánica." Dr. Alejandro Cordero Vargas. Instituto de Química- UNAM • "Una nueva aproximación poco tóxica y muy accesible para la síntesis total de alcaloides." Dr. Fernando Sartillo Piscil. Facultad de Química- BUAP, Puebla, México 	<p>Edificio A</p> <p>Aula Magna, Luis Espinoza Farías</p>
18:30 - 19:30	<p>Clausura de Congresos</p> <ul style="list-style-type: none"> · Conferencia Plenaria de Clausura <p>"FLP Chemistry: New Avenues in Synthesis and Catalysis."</p> <p>Dr. Douglas W Stephan, FRSC FRS, Professor, Canada Research Chair, Department of Chemistry, University of Toronto, Canada</p> <p>Presenta: Dra. Itzel Guerrero Ríos. FQ-UNAM</p> <ul style="list-style-type: none"> · Clausura oficial 	<p>Polideportivo Carlos Martínez Balmori</p> <p>Auditorio "Josefina García Quintanar"</p>

CONCURSO NACIONAL DE CARTELES ESTUDIANTILES

Concurso Nacional de Carteles Estudiantiles

Presidente Honorario

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

Presidente del Concurso

M. en C. Olivia Soria Arteche, UAM-X.

Coordinadores del Concurso

Dr. René Miranda Ruvalcaba, FES-C.UNAM

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

M. en C. Elizabeth Nieto Calleja, FQ-UNAM

Dr. J. Jesús Martín Torres Valencia, UAEH

Dr. José Roberto Villagómez Ibarra, UAEH

Bioquímica (BIOQ)

Miguel Cuevas Cruz

Biotecnología (BTEC)

Claudia Guerrero

Catálisis (CATL)

Juan Pablo Camarena Díaz

Macaria Hernández Chávez

Educación Química(EDUQ)

Eduardo García Sánchez

Lidia Meléndez Balbuena

Nancy Romero Ceronio

Electroquímica(ELEQ)

Araceli Espinoza Vázquez

Juan Francisco Ramírez Martínez

Fisicoquímica(FISQ)

Ramiro Eugenio Domínguez Danache

María Eugenia Noble Terán

Química Ambiental(QAMB)

Gema Luz Andraca Ayala

Ángel Ramiro Trejo Irigoyen

Química Analítica (QANA)

Lidia González Hernández

Gloria García Ramirez

Química Bioinorgánica (QBIN)

José Miguel Galván Hidalgo

Química de Alimentos(QALI)

Eduardo Castañeda Pérez

Deneb Camacho Morfín

Química de Materiales(QMAT)

Margarita Chávez Martínez

Jimmy Alexander Morales Morales

Química de Productos Naturales(QPNT)

Lucía Barrientos Ramírez

Benito Reyes Trejo

Química Inorgánica(QINO)

José Carlos Alvarado Monzón

José Guadalupe Alvarado Rodríguez

Química Medicinal(QMED)

Raquel Cariño Cortés

Carlos Alberto Méndez Cuesta

José Guadalupe Trujillo Ferrara

Química Nuclear(QNUC)

Química Orgánica(QORG)

Susana Rojas Lima

Virginia Maricela Mastranzo Corona

Pedro Iván Ramírez Montes

Química Organometálica(QOME)

Eugenia Josefina Aldeco Pérez

Daniel Mendoza Espinosa

Fernando Ortega Jiménez

Química Supramolecular(QSML)

Juan Saulo González González

Rocío Viridiana Velázquez Castillo

Química Sustentable / Verde(QSUS)

Gabriel Arturo Arroyo Razo

Jorge Del Real Olvera

Química Teórica y Computacional(QTyC)

Adriana Pérez González

Nelson Flores Gallegos

PROGRAMA GENERAL DE TRABAJOS EN MODALIDAD ORAL

JUEVES 29 DE SEPTIEMBRE

HORARIO	ACTIVIDAD	SALÓN
13:00 – 15:00	Presentación oral 1 Educación Química (EDUQ) 1	Salón de la capilla 1 Edificio A)
	Presentación oral 2 Química Orgánica (QORG) 1	Salón de la capilla 2 (Edificio A)
	Presentación oral 3 Química de Materiales (QMAT)	Salón de la capilla 3 (Edificio A)
	Presentación oral 4 Química Teórica y Computacional (QTYC) Y Físicoquímica (FISQ)	Salón de la capilla 4 (Edificio A)
	Presentación oral 5 Química Ambiental (QAMB)	Salón de la capilla 5 (Edificio A)
	Presentación oral 6 Química Medicinal (QMED)	Salón de la capilla 6 (Edificio A)
	Presentación oral 7 Química Analítica (QANA) Química Nuclear (QNUC)	Salón de la capilla 7 (Edificio A)

Viernes 30 DE SEPTIEMBRE

HORARIO	ACTIVIDAD	SALÓN
13:00 – 15:00	Presentación oral 8 Educación Química (EDUQ) 2	Salón de la capilla 1 (Edificio A)
	Presentación oral 9 Educación Química (EDUQ) 3	Salón de la capilla 2 (Edificio A)
	Presentación oral 10 Química Orgánica (QORG) 2	Salón de la capilla 3 (Edificio A)
	Presentación oral 11 Química de Productos Naturales (QPNT)	Salón de la capilla 4 (Edificio A)
	Presentación oral 12 Química Ambiental (QAMB) y Química Sustentable / Verde (QSUS)	Salón de la capilla 5 (Edificio A)
	Presentación oral 13 Química Medicinal (QMED) Química Bioinorgánica (QBIN) Bioquímica (BIOQ)	Salón de la capilla 6 (Edificio A)
	Presentación oral 14 Electroquímica (ELEQ)	Salón de la capilla 7 (Edificio A)

SÁBADO 1° DE SEPTIEMBRE

HORARIO	ACTIVIDAD	SALÓN
13:00 – 15:00	Presentación oral 15 Educación Química (EDUQ)	Salón de la capilla 6 (Edificio A)
	Presentación oral 16 Educación Química (EDUQ)	Salón de la capilla 2 (Edificio A)
	Presentación oral 17 Química Orgánica (QORG) Química de Alimentos (QALI) Biotecnología (BTEC)	Salón de la capilla 3 (Edificio A)
	Presentación oral 18 Química de Materiales (QMAT) 1, Química de Polímeros QPOL) y Química de Restauración y Arte (QRYA)	Salón de la capilla 4 (Edificio A)
	Presentación oral 19 Química Organometálica (QOME) y Química de Polímeros (QPOL)	Salón de la capilla 5 (Edificio A)
	Presentación oral 20 Química Inorgánica (QINO)	Salón de la capilla 1 (Edificio A)
	Presentación oral 21 Catálisis (CATL) y Química Supramolecular (QSML)	Salón de la capilla 7 (Edificio A)

PLENARIAS

"STITCHING AND WEAVING OF MOLECULES INTO NEW MATERIALS."

Dr. Omar M. Yaghi

University of California, Berkeley, Department of Chemistry

Presenta: Dra. María de Jesús Rosales, CINVESTAV-IPN

Miércoles 28 de septiembre

Horario: 16:30 -18:30

Polideportivo Carlos Martínez Balmori Auditorio "Josefina García Quintanar"

BIOSKETCH:

Omar M. Yaghi is currently the James and Neeltje Tretter Chair Professor of Chemistry at UC Berkeley, and a Senior Faculty Scientist at Lawrence Berkeley National Laboratory. He is the Founding Director of the Berkeley Global Science Institute. He is also the Co-Director of the Kavli Energy NanoSciences Institute, and the California Research Alliance by BASE. His work encompasses the synthesis, structure and properties of inorganic and organic compounds and the design and construction of new crystalline materials. He is widely known for developing the principles of Reticular Chemistry and for discovering several extensive classes of new materials termed metal-organic frameworks, covalent organic frameworks, and zeolitic imidazolate frameworks. His early accomplishments in the design and synthesis of new materials have been honored by the Solid-State Chemistry Award of the American Chemical Society and Exxon Co. (1998) and the Sacconi Medal of the Italian Chemical Society (2004). His work on hydrogen storage was recognized by Popular Science Magazine which listed him among the 'Brilliant 10' scientists and engineers in USA (2006), and the US Department of Energy Hydrogen Program Award for outstanding contributions to hydrogen storage (2007). He was the sole recipient of the Materials Research Society Medal for pioneering work in the theory, design, synthesis and applications of metal-organic frameworks and the AAAS Newcomb Cleveland Prize for the best paper published in Science (2007). He is also the recipient of the American Chemical Society Chemistry of Materials Award (2009), Izatt-Christensen International Award (2009), United Kingdom's Royal Society of Chemistry Centenary Prize (2010), China Nano Award (2013), King Faisal International Prize in Science (2015), and Mustafa Prize in Nanos-

science and Nanotechnology.

ABSTRACT:

The most important materials humanity has known are made entirely from either organic or inorganic components. Until recently the development of crystalline materials in which organic and inorganic are combined remained largely unexplored. This presentation will discuss the key developments in the discovery of new materials based on stitching and weaving organic and inorganic molecules into framework structures – the arts and sciences of Reticular Chemistry, and highlight how this class of new crystalline materials has come to represent the largest class of materials ever made and currently being pursued by academia and industry.

Specifically, the chemistry of metal-organic frameworks (MOFs) and covalent organic frameworks (COFs) is based on linking molecular building units into extended covalent porous crystals using covalent bonds such as M-O, C-O, B-O, and C-N. These new classes of materials have many applications related to energy storage, carbon dioxide capture and conversion, super capacitors, to mention few. This presentation will also focus on the making of MOFs and COFs by covalent chemistry as well as the post synthesis covalent modification of these to produce precisely designed interiors capable of selective carbon dioxide capture, water capture from air to produce fresh water, and catalysis. The idea of incorporating sequences of chemical information within MOFs and COFs to code for specific properties will be discussed.



"SYNTHESIS STRATEGIES FOR SURFACE AND NANOSTRUCTURE ENGINEERING OF ALKALINE-BASED OXYGEN REDUCTION ELECTROCATALYSTS AND THE IMPLICATIONS FOR METAL-AIR BATTERIES."

Dr. Drew Higgins

Stanford University

Presenta: Dr. Ignacio González M., UAM-I

Jueves 29 de septiembre

Horario: 16:30 -17:30

Polideportivo Carlos Martínez Balmori Auditorio "Josefina García Quintanar"

BIOSKETCH:

Postdoctoral Fellow at Stanford University, working under the supervision of Professor Thomas Jaramillo in the Chemical Engineering Department. He obtained his Ph.D. in Chemical Engineering from the University of Waterloo in July, 2015. His dissertation work was under the supervision of Professor Zhongwei Chen, during which time he spent nearly one year as a Visiting Scholar at the Los Alamos National Laboratory. His research focus pertains to electrocatalysis for clean energy technologies. He is very interested in all aspects of this field, including: (i) electrocatalysis design and synthesis; (ii) electrochemical performance evaluation; (iii) surface and structural characterization of electrocatalysts to establish activity descriptors from property-performance relationships; and (iv) electrochemical device design and integration. His current efforts are directed at understanding the electrochemical reduction of carbon dioxide, and developing new oxygen reduction reaction catalysts.

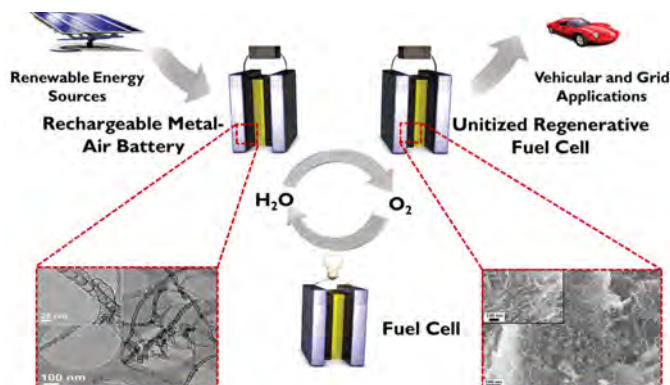
KEYWORDS:

Electrocatalysis, energy storage, clean energy, oxygen reduction, metal-air batteries, fuel cells.



ABSTRACT:

Achieving a sustainable energy economy is among the biggest challenges of the 21st century. Electrochemical energy storage and conversion devices relying on oxygen reduction electrochemistry (i.e., rechargeable metal-air batteries, unitized regenerative fuel cells, alkaline fuel cells) have the potential to be integral components of clean energy infrastructures, as they boast zero emission operation, along with high theoretical efficiencies and energy densities. These systems, however, are currently not technologically viable at scale, primarily due to limitations with the current state of electrocatalyst technologies. This talk will focus on recent work in the field of oxygen reduction electrocatalyst development and how it pertains to rechargeable metal-air battery batteries and unitized regenerative fuel cells. These devices could be particularly useful for grid-scale energy storage, addressing the intermittency challenges associated with renewable power production (i.e., wind and solar). The first part of the talk will discuss the development of nanostructured carbon-based catalysts and their integration with oxygen evolution active metal-oxides, in a so-called "bifunctional" configuration. The second part will focus on silver-based catalysts, and more particularly design strategies to increase their activity towards oxygen reduction.



"CORRELACIÓN ENTRE LA ESTABILIDAD CINÉTICA Y LA FLEXIBILIDAD TÉRMICA DE LAS PROTEÍNAS."

Dr. Miguel Costas Basín

Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México

Presenta: Dra. María de Jesús Rosales Hoz

Jueves 29 de septiembre

Horario: 10:00 - 11:00

Polideportivo Carlos Martínez Balmori Auditorio "Josefina García Quintanar"

SEMBLANZA

Cursó la carrera de Ingeniería Química (1970-1975) y la Maestría en Físicoquímica (1976-1979) en la Facultad de Química de la UNAM. Realizó el Doctorado en Química (1980-1984) en la Universidad de McGill en Montreal, Canadá, donde también hizo una estancia posdoctoral (1985-1986). Se incorporó como profesor-investigador de tiempo completo en la Facultad de Química de la UNAM en 1987. Ha dirigido 18 tesis de licenciatura, 12 de Maestría y 6 de Doctorado. Ha impartido de manera ininterrumpida muchos cursos de teoría y de laboratorio en la Facultad de Química, así como cursos de posgrado. Actualmente es nivel 3 en el SIN. A la fecha cuenta con 108 publicaciones en revistas científicas internacionales con 2900 citas. Fue galardonado con la Distinción Universidad Nacional para Jóvenes Académicos (DUNJA) 1990 en el área de Investigación de Ciencias Exactas, con el Premio Nacional de Química Andrés Manuel del Río en Investigación (1992) y con el Premio Universidad Nacional en Docencia en Ciencias Exactas (2010). Su área de investigación es la bio-físicoquímica donde emplea los métodos experimentales y teóricos de la físicoquímica al estudio de sistemas bioquímicos. El propósito fundamental de sus investigaciones es avanzar en el conocimiento de las bases energético estructurales que determinan la estabilidad de las proteínas.



KEYWORDS:

Físicoquímica de proteínas, estabilidad cinética, flexibilidad térmica, calorimetría, simulaciones de dinámica molecular

RESUMEN

La estabilidad cinética es un parámetro clave para comprender el comportamiento de las proteínas, y juega un papel crucial en el entendimiento de cómo la evolución ha logrado alcanzar un balance entre función y estabilidad a escalas de tiempo relevantes para las células. Usando una estrategia teórico-experimental que incluye simulaciones, ingeniería de proteínas y calorimetría, se demuestra que existe una correlación entre la estabilidad cinética y la flexibilidad térmica de las proteínas. Empleando como sistemas modelo las proteínas triosa fosfato isomerasas de dos parásitos, la estabilidad cinética fue determinada empleando calorimetría diferencial de barrido, mientras que la flexibilidad térmica se obtuvo mediante un procedimiento novedoso a partir de simulaciones de dinámica molecular a diferentes temperaturas. La correlación entre estabilidad cinética y flexibilidad térmica tiene poder predictivo, lo cual sugiere que la estrategia y metodologías empleadas en este trabajo podrían ser útiles en desarrollos biotecnológicos, estudios evolutivos y el diseño de terapias con proteínas.

"DESAFÍOS EN LA ENSEÑANZA DE QUÍMICA. RESULTADOS Y PROPUESTAS DESDE INVESTIGACIONES EDUCATIVAS."

Dra. Lydia Raquel Galagovsky

Centro de Formación e Investigación en Enseñanza de las Ciencias, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales Universidad de Buenos Aires, Argentina

Presenta: Dr. Benjamín Velasco, FES-C, UNAM

Viernes 30 de septiembre

Horario: 10:00 – 11:00

Polideportivo Carlos Martínez Balmori Auditorio "Josefina García Quintanar"

SEMBLANZA:

Licenciada y Doctora en Ciencias Químicas de la Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, de la Universidad de Buenos Aires, Argentina.

Investigadora en las áreas de Química Orgánica y de Enseñanza de las Ciencias.

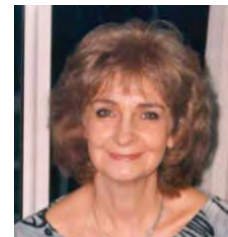
En ambas áreas ha sido y es directora de proyectos de investigación y desarrollo, directora de tesis de grado y postgrado, autora o co-autora de 215 presentaciones a congresos, y de 106 publicaciones de investigación científica en revistas con referato nacionales e internacionales.

Es co-autora de 4 patentes nacionales y 5 internacionales, en el área de Química Medicinal.

Ha recibido 4 premios de Argentina por trabajos en el área de Educación en Ciencias.

Entre sus libros publicados en Argentina se encuentran: *Hacia un nuevo rol docente* (Troquel, 1993); *Redes Conceptuales. Aprendizaje, comunicación y memoria* (Lugar, 1996). *Química Orgánica. Fundamentos teórico-prácticos del laboratorio* (EUDEBA, 7ma. edición, 2003); *¿Que tienen de naturales las ciencias naturales?* (Biblos, 2008). *Didáctica de las Ciencias Naturales: el caso de los modelos científicos* (Lugar Editorial, 2011). Es directora de los libros *La Química en la Argentina y Química y Civilización* (de la Asociación Química Argentina, 2011).

Ha sido y es disertante y Profesora Invitada en numerosas universidades y eventos científicos de Argentina y de otros países.



PALABRAS CLAVE:

Educación Química; Lenguajes Expertos; Obstáculos epistemológicos de Aprendizaje; Soluciones; Metabolismo de Hidratos de Carbono

RESUMEN:

Un primer objetivo es presentar datos que muestran una situación crítica en la enseñanza de las ciencias naturales en el nivel de la escuela secundaria, y analizar sus posibles impactos.

Un segundo objetivo es presentar marcos teóricos que echan la luz sobre las dificultades de los estudiantes de Química para comprender la disciplina. Un breve análisis del "discurso de la Química" permite encontrar factores que traban la comunicación entre los docentes expertos y los estudiantes novatos.

Finalmente, se presentarán resultados sobre obstáculos epistemológicos de aprendizaje, provenientes de una investigación educativa en estudiantes universitarios de química sobre el tema "metabolismo de hidratos de carbono."

"¿QUÉ FORMAS DE PENSAR DEBEMOS DESARROLLAR EN NUESTRAS CLASES DE QUÍMICA?."

Dr. Vicente Talanquer

Department of Chemistry and Biochemistry, University of Arizona. Tucson, AZ

Presenta: Dra. Lena Ruiz Azuara

Viernes 30 de septiembre

Horario: 16:30 -17:30

Polideportivo Carlos Martínez Balmori Auditorio "Josefina García Quintanar"

SEMBLANZA:

Vicente Talanquer obtuvo el Doctorado en Química en 1992 en la Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM). En esa fecha se integró al cuerpo académico de la Facultad de Química de la UNAM como profesor de tiempo completo. En el año 2000, se trasladó a la Universidad de Arizona en Tucson, donde en la actualidad se dedica a la investigación en educación química. Como docente e investigador ha publicado más de 100 artículos arbitrados de investigación en educación química y pensamiento docente, así como más de 10 libros de texto para la enseñanza de las ciencias en la escuela primaria y de la química y la física en la escuela secundaria. Vicente ha recibido varios premios por su trabajo en educación química otorgados por la UNAM, la Universidad de Arizona y la Sociedad Americana de Química.



RESUMEN:

Los cursos tradicionales de química que se ofrecen a diversos niveles educativos, desde la secundaria hasta la universidad, tienden a presentar a la disciplina como conjuntos de conocimientos factuales y enciclopédicos, desconectados unos de otros. El énfasis en estos cursos se pone en la descripción y memorización de conceptos abstractos, así como en la aplicación de algoritmos para resolver problemas. Estos cursos no ayudan a los estudiantes a reconocer, entender, y aplicar las formas de pensar que guían el trabajo de los profesionistas de la química y que son de gran utilidad para resolver problemas relevantes en áreas tales como contaminación ambiental, salud, alimentación y desarrollo de nuevas fuentes de energía. En esta presentación se introducirá y discutirá una nueva forma de conceptualizar la enseñanza de la química que se aboca a desarrollar la comprensión de conceptos transversales e integradores y la aplicación de formas de razonamiento que caracterizan al pensamiento químico.

"CRIO-MICROSCOPIA ELECTRÓNICA: UNA REVOLUCIÓN EN LA BIOQUÍMICA ESTRUCTURAL."

Dr. Héctor Viadiu

Instituto de Química, Universidad Nacional Autónoma de México

Presenta: Dr. Víctor Manuel Loyola, CICY

Sábado 1° de octubre

Horario: 10:00 – 11:00

Polideportivo Carlos Martínez Balmori Auditorio "Josefina García Quintanar"

SEMBLANZA:

Experto en la determinación atómica de la estructura de proteínas a través de microscopía electrónica y difracción de rayos X que después de graduarse en Biología por la Facultad de Ciencias de la UNAM, hizo una maestría en Biotecnología en el Instituto de Biotecnología de la UNAM y realizó sus estudios doctorales y postdoctorales en las universidades de Columbia y Harvard, respectivamente. Su trabajo se ha enfocado principalmente en proteínas que se unen al ADN, y en un menor grado, en proteínas de membrana.

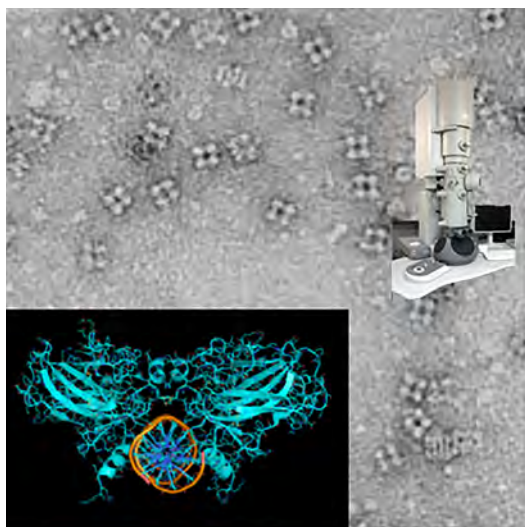
Desde el inicio de su carrera como investigador independiente en la Universidad de California y en sus investigaciones actuales en el Instituto de Química de la UNAM, su laboratorio se ha enfocado en entender la estructura de proteínas que están involucradas en procesos cancerígenos. Su trabajo se ha especializado en estudiar los factores de transcripción de la familia de p53.

El Dr. Viadiu está estableciendo el primer laboratorio de Crio-Microscopía Electrónica en Latinoamérica dentro del Instituto de Química de la UNAM.



RESUMEN:

La crio-microscopía electrónica de proteínas está convirtiéndose en la técnica preferida para estudiar mecanismos bioquímicos llevados a cabo por complejos multiproteicos. La charla se dividirá en tres partes: en la primera parte, se explicarán los avances tecnológicos que han desplazado a la cristalografía de rayos X y han permitido a la crio-microscopía establecerse como la técnica estructural de preferencia para determinar la estructura atómica de complejos multiproteicos; en la segunda parte, se darán ejemplos de problemas bioquímicos en que recientemente ha habido avances notables gracias a la crio-microscopía electrónica; por último, se describirán el tipo de problemas que pueden beneficiarse del uso de esta técnica, los requisitos para obtener una buena muestra y las instalaciones con las que se cuenta en México para realizar esta técnica que transformará el conocimiento bioquímico en las próximas décadas.



"FLP CHEMISTRY: NEW AVENUES IN SYNTHESIS AND CATALYSIS."

Dr. Douglas W Stephan

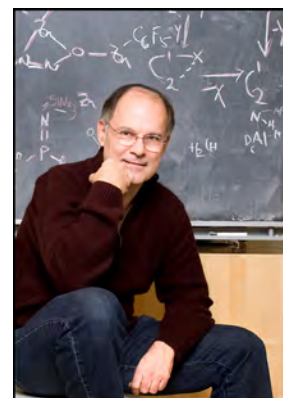
*FRSC FRS, Professor, Canada Research Chair, Department of Chemistry,
University of Toronto, Canada*

Presenta: Dra. Itzel Guerrero Ríos, FQ-UNAM

Sábado 1° de octubre

Horario: 18:30 -19:30

Polideportivo Carlos Martínez Balmori Auditorio "Josefina García Quintanar"



BIOSKETCH:

Doug Stephan FRSC, FRS (PhD, University of Western Ontario, 1980). After NATO postdoctoral studies with R.H. Holm at Harvard in 1980-82, he became an Assistant Professor at the University of Windsor, ultimately being appointed Full Professor in 1992. In 2008, he took up a Canada Research Chair and Professorship at the University of Toronto. Author of >430 scientific articles and over 80 patents, Stephan's research exploits fundamental studies to target innovative technologies for transition metal and main group catalysis. His most notable work has included catalysts for polymerization, hydrogenation and metathesis, as well as "Frustrated Lewis Pairs" and "electrophilic phosphonium cations". He has won a number of National and International awards and been named a Fellow of the Royal Society of Canada (FRSC, 2005) and a Fellow of the Royal Society of the UK (FRS, 2013) as well as corresponding member of the NRW Society for Arts and Sciences in Germany (2014). He was named to the Thompson-Reuters highly cited list in 2014 and 2015 and to the list of the 2015 "Most Influential Scientific Minds"

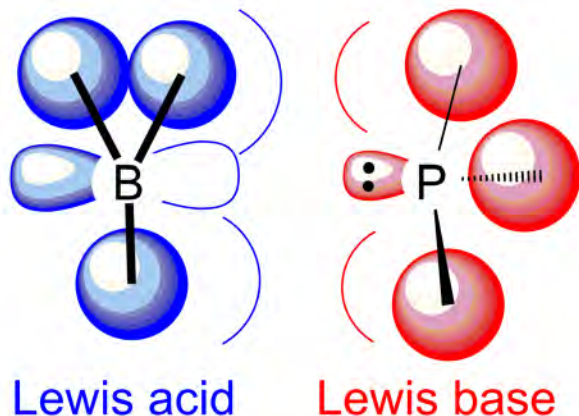
KEYWORDS:

catalysis, metal-free catalysis, hydrogenation, C-F bond activation, frustrated Lewis pairs

ABSTRACT:

Main group Lewis acids and bases are used in combination to activate hydrogen in frustrated Lewis pairs (FLPs). This has allowed the development of metal-free reductions of C=N bonds, anilines, N-heterocycles, olefins, polyaromatic hydrocarbons and ketones. This strategy has also led to the synthesis of new boron-based radicals. The design of new FLP catalysts are also discussed and expanded to new electrophilic phosphorus based systems. Phosphonium cationic Lewis acids are shown to be effective for C-F bond hydrodefluorination catalysis, hydrosilylations, hydrogenations and C-F bond activations and functionalization. The implications of these findings for applications of main group species in catalysis is considered in this lecture.

Frustrated Lewis Pair



SIMPOSIOS

Simposio 1

"La Enseñanza Experimental en la Química Analítica Contemporánea: ¿Qué Enseñar y Cómo Hacerlo?"

Coordina: Dr. Alberto Rojas Hernández, UAM-I

Jueves 29 de septiembre Horario: 17:30 -19:30
Edificio A Aula Magna, Luis Espinoza Farías

- **"Química Analítica a microescala total."**
Dr. Alejandro Baeza, Facultad de Química-UNAM
- **"Aplicación de conceptos de equilibrio químico en la separación de fármacos por medio de membranas líquidas emulsionadas."** Dr. Mario Ávila Rodríguez, Universidad de Guanajuato
- **"Integración de las Tecnologías de la Información y la Comunicación (TIC) en la enseñanza experimental de la Química Analítica."** Dr. Carlos Andrés Galán Vidal, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo (
- **"De la teoría de la química analítica al laboratorio."**
Dr. Alberto Rojas Hernández, UAM-I

Simposio 2

"Mecanismos de reacción en fotoquímica, fotocatalisis y catálisis de compuestos orgánicos."

Coordina: Dra. Elisa Leyva, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Autónoma de San Luis Potosí

Jueves 29 de septiembre Horario: 17:30 -19:30
Auditorio del edificio MF3

- **"Fotoquímica y Fotocatalisis. Aspectos básicos y mecanismos de reacción."** Dra. Elisa Leyva, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Autónoma de San Luis Potosí
- **"La fotoquímica como energía de activación alterna."** Dra. Denisse Atenea De Loera Carrera, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Autónoma de San Luis Potosí
- **"Ampliando el Entendimiento de los Procesos Fotocatalíticos Mediante el uso de Técnicas Electroquímicas Convencionales."** Dr. Próspero Acevedo Peña, Facultad de Química, UNAM
- **"Metanación de CO₂ Catalizada por Complejos y Nanopartículas de Metales de Transición Soportados en Óxidos Metálicos: Evidencia Espectroscópica de Intermediarios de Reacción."** Dr. Juan Carlos Fierro González, Ingeniería Química, IT de Celaya

Simposio 3

"Protección solar una visión Químico-Cosmética"

Coordina: Dr. David Quintanar, Presidente de la Sociedad de Químicos Cosmetólogos de México A.C.- SQCM

Jueves 29 de septiembre Horario: 17:30 -19:30
Auditorio de Ciencias de la Tierra y Materiales

- **"¿Protección solar, como se encuentra el mercado?."** Q.F.B. Ana María Xóchitl Calderón Duarte. Asesor, consultor independiente en cosmética avanzada
- **"Conceptos y principios de acción de los protectores solares."** Dr. Néstor Mendoza Muñoz. Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad de Colima
- **"Efectos químicos en la piel por exposición a radiaciones."** Dr. Gerardo Leyva Gómez. Investigador en Ciencias Médicas "C" del Laboratorio de Tejido Conjuntivo en el Instituto Nacional de Rehabilitación, Secretaría de Salud.
- **"La nanotecnología en la protección solar."** Dr. David Quintanar Guerrero. Presidente de la SQCM

Simposio 4

"Fuerzas Intermoleculares en la Educación Química"

Coordina: Dr. Adolfo Obaya, FES-Cuautitlán, UNAM

Viernes 30 de septiembre Horario: 17:30 -19:30
Edificio A Aula Magna, Luis Espinoza Farías

- **"Fuerzas Intermoleculares: Una Revisión de su Enseñanza y Aprendizaje."** Dra. Lydia Raquel Galagovsky, Centro de Formación e Investigación en Enseñanza de las Ciencias, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales Universidad de Buenos Aires, Argentina
- **"La importancia de involucrar a los estudiantes en la construcción de modelos."** Dr. Vicente Talanquer, Department of Chemistry and Biochemistry, University of Arizona. Tucson, AZ
- **"La importancia del modelo de óxido reducción en la Educación Química."** Dra. Yolanda Marina Vargas Rodríguez y Q.F.B. Jacqueline Suárez Piña. FES-Cuautitlán, UNAM
- **"El ciclo del azufre en educación química y su importancia en la biotecnología ambiental."** Dra. Claudia Guerrero Barajas. UPIBI, Instituto Politécnico Nacional

Simposio 5

"Síntesis de Materiales para la Producción y Almacenamiento de Energía"

Coordina: Dr. Miguel Ángel Romero Martínez del Sobral, Investigador Independiente, Puebla, México

Viernes 30 de septiembre Horario: 17:30 -19:30
Auditorio del edificio MF3

- "El Proyecto de Energía Limpia: de la predicción a la síntesis." Dr. Carlos Amador Bedolla, Facultad de Química-UNAM
- "Preparación y caracterización del $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ por síntesis sonoquímica, solvotermal y por electrohilado con uso en baterías recargables ion-litio" Dr. Eduardo Maximiano Sánchez Cervantes, Facultad de Química-UANL
- "Materiales Cerámicos Polifuncionales con Aplicaciones en Medioambiente y Energía." Dra. Issis Claudette Romero Ibarra, Instituto Politécnico Nacional
- "Síntesis de Nuevos Materiales Energéticos." Dr. Miguel Ángel Romero Martínez del Sobral, Investigador Independiente, Puebla, México

Simposio 6

"Desarrollo de Fármacos: Estrategias químico-farmacéuticas en la búsqueda de sustancias bioactivas."

Coordina: Dr. Gabriel Navarrete Vázquez, Universidad Autónoma del Estado de Morelos.

Viernes 30 de septiembre Horario: 17:30 -19:30
Auditorio de Ciencias de la Tierra y Materiales

- "La Química Computacional como Auxiliar en el Diseño Fármacos: Experiencias con Compuestos Tricíclicos y Compuestos de Origen Natural." Dr. Marco Antonio Loza Mejía. Universidad La Salle de la Ciudad de México.
- "Síntesis, actividad tricomonocida y candidida de derivados de 2-fenil-2H-indazol y 2,3-difenil-2H-indazol." Jaime Pérez Villanueva. Universidad Autónoma Metropolitana Unidad Xochimilco.
- "Descubrimiento de Ligandos Multitarget para el Tratamiento de Diabetes Mellitus II." Dr. Sergio Hidalgo Figueroa. Universidad Autónoma Metropolitana Unidad Xochimilco.
- "Descubrimiento, diseño y síntesis de ligandos selectivos del receptor σ_1 en el tratamiento experimental del dolor. Análisis in combo de sus efectos antinociceptivos." Dr. Gabriel Navarrete Vázquez. Universidad Autónoma del Estado de Morelos

Simposio 7

Química Teórica del Estado Sólido,

Coordina: Dr. Alberto Vela, CINVESTAV

Sábado 1° de octubre Horario: 16:00-18:30
Auditorio del edificio MF3

- "Estudio sobre la reactividad de las superficies de hidróxidos dobles laminares usando la teoría de los funcionales de la densidad." Dr. Joel Ireta Moreno. Departamento de Química, UAM-I.

- "Computational Methods in Solid State Chemistry and their Applications to Producing and Storing Clean Energy." Dr. José Luis Mendoza Cortes. Department of Chemical and Biomedical Engineering, College of Engineering in Florida State University.
- "Modelado de superficies catalíticas." Dr. José Miguel Mora Fonz. Profesor-Investigador, Universidad Juárez Autónoma de Tabasco.
- "Enlaces y transformaciones químicas en materiales. Estudios ab initio sobre modelos periódicos." Dr. Claudio Zicovich Wilson. Profesor-Investigador del Instituto de Investigación en Ciencias Básicas y Aplicadas de la UAE-Morelos.

Simposio 8

"Sensores 2016."

Coordinan: Dra. Carolina Godoy y Dr. Anatoli Yatsimirski, Centro de Investigaciones Químicas, Universidad Autónoma del Estado de Morelos y Facultad de Química, UNAM

Sábado 1° de octubre Horario: 16:30 -18:30
Auditorio de Ciencias de la Tierra y Materiales

- "Sensores químicos y biosensores para la cuantificación electroquímica de analitos en medio acuoso" Dra. María Teresa Ramírez Silva, Área de Química Analítica, UAM-I.
- "Desarrollo de sensores colorimétricos de iones metálicos.", Dr. Mario Alejandro Rivera, Centro de Investigaciones en Óptica
- "Sensores basados en nanomateriales autoensamblados para el desarrollo de herramientas de diagnóstico inmediato de enfermedades" Dr. Gustavo Adolfo Zelada Guillén, Facultad de Química, UNAM
- "Quimiosensores para análisis biológicos basados en receptores luminiscentes", Dr. Alejandro Dorazco González, Centro Conjunto de Investigación en Química Sustentable, UNAM

Simposio 9

"Química Orgánica. Síntesis Total"

Coordina: Dr. J. Martín Torres Valencia, Presidente Academia Mexicana de Química Orgánica- AMQO

Sábado 1° de octubre Horario: 16:30 -18:30

Edificio A Aula Magna, Luis Espinoza Farías

- "Síntesis Total de Productos Naturales Carbo- y Heterocíclicos." Dr. Joaquín Tamariz Mascarúa. Escuela Nacional de Ciencias Biológicas. Instituto Politécnico Nacional
- "<Serpientes y Escaleras> en la Síntesis Total de *Flustraminas* de *Flustra foliacea*." Dra. Martha Sonia Morales Ríos. Departamento de Química del Cinvestav-IPN
- "Secuencias radicalarias-iónicas: Herramientas útiles en síntesis orgánica." Dr. Alejandro Cordero Vargas. Instituto de Química- UNAM
- "Una nueva aproximación poco tóxica y muy accesible para la síntesis total de alcaloides." Dr. Fernando Sartillo Piscil. Facultad de Química de la Benemérita Universidad Autónoma de Puebla (BUAP), Puebla, México

PREMIO A LAS MEJORES TESIS DE LICENCIATURA, MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS RAFAEL ILLESCAS FRISBIE, 2016

Tesis de Doctorado

"El uso del clorito de sodio en la síntesis de alcaloides biológicamente activos"

Dra. Lilia Fuentes Morales de la Facultad de Ciencias
Químicas- BUAP

Presenta: Dra. María de Jesús Rosales Hoz.

Jueves 29 de septiembre Horario: 9:00-9:30

Polideportivo Carlos Martínez Balmori

Auditorio "Josefina García Quintanar"

Tesis de Maestría

"Silibina, sus derivados y su interacción con cúmulos metálicos: Un estudio teórico"

M. en C. Miguel Reina Tapia del Instituto de Investigaciones en Materiales-UNAM

Presenta: Dra. María de Jesús Rosales Hoz.

Viernes 30 de septiembre Horario: 9:00-9:30

Polideportivo Carlos Martínez Balmori

Auditorio "Josefina García Quintanar"

Tesis de Licenciatura:

"Síntesis de nanopartículas de plata ultra pequeñas empleando química verde"

Ing. Francisco Javier Suárez Cerda del Instituto Tecnológico de Tijuana

Presenta Dra. María de Jesús Rosales Hoz.

Sábado 1° de Octubre Horario: 9:00-9:30

Polideportivo Carlos Martínez Balmori

Auditorio "Josefina García Quintanar"

PREMIO NACIONAL DE QUÍMICA "ANDRÉS MANUEL DEL RÍO"

Área Académica en Investigación

"Los Productos Naturales: Fuente de Inspiración para la Síntesis de Moléculas Funcionales."

Dra. Rosa Luisa Santillan Baca. Profesora Investigadora. Departamento de Química. Centro de Investigación y de Estudios Avanzados. IPN

Presenta: Dr. Armando Ariza Castolo

Jueves 29 de septiembre Horario: 9:30-10:00

Polideportivo Carlos Martínez Balmori

Auditorio "Josefina García Quintanar"

Área Tecnológica, Categoría Desarrollo Tecnológico

"Oportunidades de Investigación, Innovación y Desarrollo en la Industria Farmoquímica en México."

Dr. José Manuel Francisco Lara Ochoa. Director de Innovación y Desarrollo Tecnológico. Instituto de Investigaciones en Química Aplicada S.A. de C.V.

Presenta: Dr. Ignacio Rivera Cruz

Sábado 1° de Octubre Horario: 9:00-9:30

Polideportivo Carlos Martínez Balmori Auditorio "Josefina García Quintanar"

Área Académica, Categoría Docencia

"Experiencias en la enseñanza de la Química Orgánica a través del tiempo y el espacio."

Dr. José Guillermo Penieres Carrillo. Profesor Titular. Facultad de Estudios Superiores-Cuautitlán. UNAM

Presenta: Dr. Cecilio Álvarez Toledano

Viernes 30 de septiembre Horario: 9:30-10:00

Polideportivo Carlos Martínez Balmori

Auditorio "Josefina García Quintanar"

CURSOS PRE - CONGRESOS

1. CROMATOGRAFÍA DE LÍQUIDOS ACOPLADO A ESPECTROMETRÍA DE MASAS EN LA ÉPOCA MODERNA.

Imparte: Q.F.B. Guadalupe Miranda Zaragoza, SCIEX

Horario: miércoles 28 de septiembre de 9 a 14 horas
Salón 1 de la capilla (Edificio A)

Objetivo:

Curso introductorio a la técnica analítica de LC-MS/MS, proporcionándole al participante la información básica, acerca de la metodología y evolución de los procesos regulatorios para contar con métodos cromatográficos más específicos y robustos.

Requisitos: Cada asistente deberá llevar

- Laptop y un USB

El asistente aprenderá las Bases teóricas de la técnica de Espectrometría de Masas acoplado a Cromatógrafo Líquido.

Más del curso:

- I. Introducción a la Cromatografía
- II. Diferencias entre separaciones HPLC y UHPLC
- III. Mecanismos de Separación HPLC acoplado Espectrometría de Masas
- IV. Modos de Ionización a Presión Atmosférica
- V. Métodos de Adquisición de Datos (Tipos de Escaneo)
- VI. Reporte de Resultados

Recomendado como lectura previa en línea, libre: <https://www.jic.ac.uk/services/metabolomics/topics/lcms/why.htm>

<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC2643089/>

Más de la expositora:

Químico Farmacéutico Biólogo, egresada de la Universidad Femenina de México. Desde sus inicios estuvo en contacto con análisis químicos y fisicoquímicos en la rama farmacéutica en diversas empresas, como analista química, analista de validación de procesos y métodos analíticos, hasta llegar como encargada de instrumentación analítica. Posteriormente se especializó en sistemas de cromatografía Líquida como ingeniera de servicio, pasando como coordinadora de entrenamientos y para soporte técnico de este sistema. En SCIEX, la Q. Miranda, se especializó más en el desarrollo de métodos analíticos de HPLC-Masas, fungiendo como responsable de entrenamientos, capacitación, demostraciones, cursos y otros como Field Applications Specialist.

2. INTERPRETACIÓN DE ESPECTRO DE MASAS DE PROTEÍNAS

Imparten: Dr. Sergio Agustín Román González,
Subdirección de desarrollo de aplicaciones clínicas, INMEGEN

Dra. Diana Ivette Aparicio Bautista. INMEGEN
Dr. José Navarrete Perea. INMEGEN

Horario: miércoles 28 de septiembre de 9 a 14 horas
Salón 2 de la capilla (Edificio A)

Objetivo: Familiarizar a los participantes con los espectros de fragmentación así como son su interpretación.

Requisitos: Cada asistente deberá llevar una Laptop

Más del curso:

- II. Proteómica: Principios y generalidades.
- II. Métodos de ionización y fragmentación de péptidos.
- III. Análisis e interpretación de datos mediante programas especializados.

Más del expositor:

El C. a Dr. Román es Biólogo por la BUAP y realizó tanto su tesis de licenciatura como estudios de maestría bajo la dirección del Dr. César Batista del IBT-UNAM en Proteómica de veneno de alacrán. Posteriormente realiza sus estudios de doctorado bajo la dirección del Dr. Roberto Arreguín en el IQ-UNAM en Proteómica de veneno de caracoles marinos. Actualmente es responsable de la Unidad de Proteómica del INMEGEN.

La Dra. Aparicio es Bióloga por la UAM-Xochimilco y realizó sus estudios de posgrado en el CINVESTAV-Zacatenco en la especialidad de Biología Celular bajo la dirección del Dr. Saúl Villa en Proteómica de cáncer de hígado. Es investigadora A en el INMEGEN desde 2012 y pertenece al SNI como candidato.

El Dr. Navarrete es Ing. Bioquímico por la Instituto Tecnológico de Durango. Realiza sus estudios de Doctorado en el Instituto de Investigaciones Biomedicas de la UNAM bajo la dirección del Dr. Juan Pedro Laclette en Proteómica de agentes infecciosos como *Taenia solium*. Actualmente realiza una estancia Pos-doctoral bajo la dirección del Dr. Xavier Soberon en el INMEGEN.

3. MÉTODOS DE DINÁMICA MOLECULAR Y ANÁLISIS UTILIZANDO AMBER

Imparten:

Dr. Rodrigo Galindo Murillo, Universidad de Utah
Dr. Juan Carlos García Ramos, UNAM

Horario: miércoles 28 de septiembre de 9 a 14 horas
Salón 3 de la capilla (Edificio A)

Objetivo: El curso estará enfocado principalmente al análisis de las simulaciones generadas y el manejo de la paquetería AMBER.

Los asistentes aprenderán los pasos para construir un modelo de ADN, correr una simulación de Dinámica Molecular y realizar el análisis detallado de la trayectoria generada, todo esto utilizando el programa AMBER.

Requisitos:

Cada asistente deberá llevar:

- Laptop y un USB
 - El software utilizado será proporcionado durante el curso.

Se recomienda que los asistentes tengan experiencia previa con algún tipo de paquetería de simulación (AMBER, NAMD, CHARMM, GROMACS, etc.) y conocimiento del manejo del sistema operativo LINUX.

Más del curso:

- I. Instalación de paquetería.
- II. Bienvenida, introducción
- III. Introducción a la dinámica molecular.
- IV. Introducción al programa de simulación de AMBER
- V. Tutorial No. 1 Creando la simulación de ADN
- VI. Campos de fuerza de AMBER para ADN y ARN
- VII. Tutorial No. 2 Análisis de la trayectoria de ADN (Visualización)
- VIII. Introducción a ácidos nucleicos y sus características estructurales
- IX. Tutorial No. 3 Análisis de la trayectoria (RMSD, fluctuaciones atómicas, ángulos diedros, distribución conformacional del esqueleto del ADN y visualización)
- X. Fotografía de grupo y despedida.

Más del expositor:

El Dr. Galindo-Murillo realizó sus estudios de doctorado en el Instituto de Química de la UNAM bajo la supervisión del Dr. Fernando Cortés-Guzmán, enfocándose al estudio de interacciones específicas de fármacos en ácidos nucleicos, utilizando herramientas de Dinámica Molecular y el análisis de la topología de la densidad electrónica. Actualmente se encuentra realizando una estancia posdoctoral en el Departamento de Química Medicinal de la Universidad de Utah, USA en el grupo de investigación

del Prof. Thomas Cheatham, uno de los creadores originales del programa de modelado AMBER.

4. CÓMO HACER BÚSQUEDAS EFECTIVAS PARA ENCONTRAR LA SOLUCIÓN A PROBLEMAS QUÍMICOS

Imparte: Dr. Carlos Antonio Rius Alonso,
Facultad de Química, UNAM

Horario: miércoles 28 de septiembre de 9 a 14 horas
Salón 4 de la capilla (Edificio A)

Objetivo: Los asistentes aprenderán a usar las herramientas informáticas disponibles en internet

Requisitos:

Cada asistente deberá llevar:

- Laptop y un USB
- El software utilizado será proporcionado durante el curso.

Más del curso:

Desarrollar las habilidades intelectuales y las destrezas necesarias para localizar, recuperar y analizar la información química requerida en la resolución de los problemas químicos, tanto en el campo académico como industrial. El asistente aprenderá a usar los diferentes recursos para la obtención eficiente de la información química.

Más del expositor:

Dr. Carlos Antonio Rius Alonso
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 de trabajo son modelación molecular, informática, síntesis de compuestos con actividad biológica, desarrollo de tecnologías aplicadas. Ha impartido: 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)

5. QUÍMICA VERDE

Imparten: Dr. René Miranda Ruvalcaba, FES-C, UNAM
Dra. María Olivia Noguez Córdova, FES-C., UNAM

Horario: miércoles 28 de septiembre de 9 a 14 horas
Salón 10 de la capilla (Edificio A)

Objetivo:

Promover la filosofía de la química verde mediante la impartición de un curso teórico-práctico, y con ello crear conciencia en el ámbito académico respecto al cuidado del ambiente; contribuyendo a la difusión de este enfoque de la química, mediante la reducción y preferentemente eliminación de residuos.

El asistente aprenderá, practicará y posteriormente promoverá en sus ámbitos laborales y sociales la química verde, relativamente, nueva filosofía de trabajo experimental. Conocimientos previos: Bases de química orgánica e inorgánica.

Más del curso:

- I. Introducción. (1 hora)
- II. Los doce principios de la química verde. (1 hora)
- III. Panorama de la actualidad de la química verde. (1 hora)
- IV. Obtención de Nifedipina® mediante el protocolo de la química verde. (2 horas)

Más de los expositores:

María Olivia Noguez Córdova

Química, Maestra en Físicoquímica, Dra. en Ciencias Químicas con mención honorífica-UNAM. Profesor de Carrera Asociado B en la FES Cuautitlán, 18 años de antigüedad; Artículos (4 Nacionales, 9 Internacionales). Coautora en 3 libros de Química Verde. 7 tesis licenciatura, 4 de ellas con temas relacionados a la química verde; Congresos (20 Nacionales, 6 Internacionales); Ponente en 3 Simposios de Química Verde Participante en los Talleres de Química Verde de los Congresos de la SQM. Cursos: 8 Nacionales y 6 Internacionales, todos con temática de Química Verde.

Dr. René Miranda Ruvalcaba

- Doctor en Ciencias Químicas UNAM; Profesor Titular C FESC-UNAM 42 años antigüedad; nivel D PRIDE.- Reconocimiento Catedrático Universitario UNAM 2001.- Premio Nacional de Química 2001 Sociedad Química de México.- Investigador Nacional nivel III; - 54-Cursos Extracurriculares: 36-Química Verde (13 Internacionales y 23 Nacionales).- Arbitro de revistas indizadas- Presidente División Química Verde Sociedad Química de México - 115 publicaciones en revistas indizadas - 70 conferencias

nacionales e internacionales (55 en Química Verde).- Tesis: 105 licenciatura, 15 maestría, 7 doctorado. Co-autor ocho libros (4 en Química Verde).

6. CRITERIOS DE VALIDEZ DEL MODELO LINEAL EN QUÍMICA ANALÍTICA

Imparte: Dra. María Gabriela Vargas Martínez FES-Cuautitlán, UNAM

Horario: miércoles 28 de septiembre de 9 a 14 horas
Salón 6 de la capilla (Edificio A)

Objetivos:

- Conocer los postulados básicos del ajuste mediante la regresión por mínimos cuadrados y sus limitaciones, en el caso de modelos lineales para el análisis de datos Químicos.
- Aplicar los diferentes criterios estadísticos de validez para los modelos planteados (utilizando ejemplos de datos químicos obtenidos de diversas técnicas analíticas) que nos permitan obtener una alta calidad de predicción en las determinaciones de las muestras desconocidas.
- Aplicar las formas posibles de linealización (en los casos de datos heterocedásticos), además de plantear otros tipos de regresión como la regresión ponderada y el análisis de datos cuando hay error asociado en ambos ejes.

Requisitos: cada asistente deberá llevar

- Laptop y USB
- El software utilizado durante el curso será Excel y/o Statgraphics, que deberá estar instalado previamente en el equipo de computo

El asistente aprenderá y comprenderá los conceptos de modelo en Química, los principios fundamentales y limitaciones de la regresión lineal por mínimos cuadrados. Interpretar y evaluar usando modelos lineales datos químicos derivados de observaciones y mediciones obtenidas a través de técnicas instrumentales
Capacidad para seleccionar las condiciones adecuadas para la medición de curvas de calibrado tomando en cuenta las limitaciones químicas.
Conocer otros tipos de regresiones para la resolución de problemas específicos con datos de química analítica.

Más del curso:

- I. Modelos en Química Analítica
- II. Selección de intervalos lineales de la respuesta analítica y sus limitaciones
- III. Diseño de experimentación y sus replicas
- IV. Modelo de regresión lineal por mínimos cuadrados
- V. Supuestos del modelo de regresión lineal (linealidad, independencia, homocedasticidad, no colinealidad)

- VI. Detección de anómalos
- VII. Validez del modelo
- VIII. ANOVA con falta de ajuste
- IX. Linealización de datos homocedásticos
- X. Regresión con pesos
- XI. Modelos de regresión con error asociado en ambos ejes
- XII. Resolución de ejercicios con datos espectroscópicos, cromatográficos y de otras técnicas analíticas.

Más de la expositora:

La Dra. Vargas es Profesora de tiempo completo con 24 años de antigüedad en FES-Cuautitlán, UNAM. Realizó sus estudios de posgrado en la Universidad de Masaryk, Rep. Checa, así como un posdoctorado en la Universidad Libre de Bruselas. Trabaja en el desarrollo de métodos analíticos utilizando la electroforesis capilar, cromatografía de líquidos y cromatografía de gases aplicados en estudios fundamentales y/o determinación de sustancias diversas presentes en alimentos, fluidos biológicos, medicamentos y muestras medioambientales. Otras áreas de incursión son la Quimiometría y el uso de otras técnicas como la absorción y emisión atómica, todas para la solución de problemas en el campo de la Química Analítica.

7. ELECTRODOS, MANTENIMIENTO, USOS, TIPOS E IMPORTANCIA

Imparte: Q.F.B. Sofía Arias Gaytán. Asesor de Marca Cole Parmer. EQUIPAR, S.A. DE C.V

Horario: miércoles 28 de septiembre de 9 a 14 horas
Salón 8 de la capilla (Edificio A)

Objetivo: Darle a los participante algunos tips para el cuidado y buen uso de sus electrodos de pH/conductividad/oxígeno disuelto, así como darles a conocer los diferentes tipos de electrodos y celdas que podemos ofrecerles

El asistente adquirirá mayor conocimiento de los equipos y electrodos que utilicen o requieran para trabajar

Más del curso: Electrodos de pH, mantenimiento, uso, tipos e importancia

Más de la expositora:

QFB. Sofía Arias Gaytán, Egresada de la UAM-Xochimilco, con una trayectoria de 26 años trabajando y apoyando a los investigadores en la elección de sus equipos y materiales para realizar sus trabajos de investigación. Asesor de marca en la Cía Equipar, empresa con más de 75 años de experiencia en la comercialización de productos científicos para una vida mejor. Encargada de las líneas de producto Cole Parmer,

Masterflex y Oakton, marcas con un amplio surtido de productos para apoyarles en casi todas de sus necesidades.

8. ELUCIDACIÓN ESTRUCTURAL DE MOLÉCULAS ORGÁNICAS USANDO ESPECTROMETRÍA DE MASAS MSN, ESPECTROMETRÍA DE MASAS DE ALTA RESOLUCIÓN Y EXACTITUD DE MASA MS HR/AM.

Imparte: M. en C. Miguel Ángel Sánchez.

Gerente de HPLC y Líquidos Masas. Falcon División Analítica

Horario: miércoles 28 de septiembre de 9 a 14 horas
Salón 7 de la capilla (Edificio A)

Objetivo: Mostrar algunas herramientas que permitan entender la elucidación estructural de moléculas orgánicas usando espectrometría de masas.

El asistente aprenderá la Capacidad de elucidación de moléculas, y obtendrá el conocimiento de aplicación de espectrometría de masas convencional y de alta resolución.

Conocimiento previo:

- I. Química general: Peso molecular, isotopía, composición elemental, etcétera
- II. Física general: Evaporación, plasma, masa, cargas, etcétera.
- III. Química analítica básica.

Más del curso:

- I. Fuentes de ionización en espectrometría de masas: ESI, APCI, APPI, EI, CI, DIP, DEP y DART
- II. Analizadores de masas: Cuadrupolo, Trampa de Iones e Híbridos.
- III. Conceptos: Resolución, sensibilidad, MS, MS/MS, MSn y MS HR/AM

La elucidación estructural de Nuevas moléculas es un reto importante en la Investigación Científica en múltiples áreas, ya sea en la Exploración de Nuevos fármaco, Identificación de metabolitos o biomarcadores, el Investigador en formación o altamente especializado tendrá que utilizar la tecnología disponible para entender algunos procesos químico o biológico.

La Espectrometría de Masas como herramienta tecnología es ya en la actualidad muy utilizada, es por eso que en este curso se abordarán, algunos conceptos básicos elucidación estructural que no permitirán entender los procesos automáticos que no brinda la tecnología más avanzada ya disponible en nuestros centros académicos y de investigación.

TALLERES

VANCES EN CROMATOGRAFÍA DE GASES ACOPLADO A ESPECTROMETRÍA DE MASAS

Q. Ignacio Zuñiga Pérez. Asesor de Ventas en el Área de Cromatografía de Gases. Perkin Elmer de México S.A. M. en C. Emilio Eslava Plascencia. Perkin Elmer de México S.A.

Jueves 29 de septiembre de 13:00 – 15:00
Salón de la capilla 8 (Edificio A)

COORDINADO POR AMERICAN CHEMICAL SOCIETY (4 SESIONES)

Taller de varias sesiones

1. SCIENTIFIC PUBLISHING AND PRESENTING (SESIÓN 1).

Dr. Alfonso Gázquez Montiel
Application and product development consultant (Plastics
and Nanotechnology)

Jueves 29 de septiembre de 13:00 – 15:00
Salón de la capilla 9 (Edificio A)

Graduated as a Chemical Engineer from Universidad Iberoamericana in Mexico and holds a Masters and Ph.D. in Chemical Engineering from the University of Texas at Austin. He has thirty years of professional experience in research and development of polymers and polymer blends, working for companies such as GE Plastics, Solvay Polymers and Monsanto. He is a co-author in seventeen journal articles and five patent families.

He has served as a scientific advisor for the Fondo de Innovación Tecnológica (FIT) of the Secretaría de Economía and CONACYT, an evaluator for the NSF in the STTR program on Materials and Nanotechnology also, an evaluator for CONACYT on basic research initiatives in the nanotechnology field and as a National Researcher level one (SNI-Mexico) from 2004 to 2012.

Objective: Discuss the process and ethics of publishing scientific research.

Topics (Program): Disclosure types and tips; preparing key manuscript sections; peer review process; publishing ethics.

Abilities to develop: Writing technically; manuscript preparation.

2. COMMUNICATING SCIENCE TO THE PUBLIC (CONTINUACIÓN, SESIÓN 2).

Bradley Miller, Ph.D. Director of the American Chemical Society (ACS) Office of International Activities
Jueves 29 septiembre, de 17:30 -19:30
Salón de la capilla 2 (Edificio A)

Bradley Miller, Director of the American Chemical Society (ACS) Office of International Activities, has worked for ACS since 1999 developing programs, products, and services to advance chemical sciences through collaborations in Africa, Asia, Europe, Latin America and the Middle East. At ACS, the world's largest single disciplinary scientific society, he works to create opportunities for chemistry to address global challenges through in-person and web-based scientific network development and research and educational exchange. In 2006 Miller was recipient of an NSF Discovery Corps Fellowship to catalyze and sustain US/Brazil collaboration in chemistry of biomass conversions to biofuels. He has worked for university-based international programs, for a higher education association focused on principles of quality assurance for transnational educational offerings, and for a private voluntary organization dedicated to international allied-health sciences. With a Ph.D. from the University of Arizona (and research interests / experience in scientific, professional and academic mobility), a master's degree from the University of Northern Colorado and a baccalaureate degree from University of Virginia - Wise, Brad speaks French, Spanish and Portuguese and has published nine articles and book chapters.

Objective: Teach scientists how to communicate with non-scientists, including government officials and the media.

Topics (Program): Discuss communicating science generally; communicating to the public; thinking about audience; developing your message; and types of communication media

Abilities to develop: Communication; communication to the public; using various methods of communication

Previous knowledge (of the partaker): None required. All levels of scientist welcome.

3. CAREERS IN SCIENCE (CONTINUACIÓN, SESIÓN 3).

Lily Raines, PhD. Senior Associate/Global Projects Manager at the American Chemical Society in the Office of International Activities

Viernes 30 septiembre de 13:00 – 15:00

Salón de la capilla 8 (Edificio A)

Lily Raines is a Senior Associate/Global Projects Manager at the American Chemical Society in the Office of International Activities. She will become the new co-PI for the BOOST program and also manages the ACS Festival Series and Festival Training Institutes programs. She completed her Ph.D. in Biochemistry, Cellular, and Molecular Biology at the Johns Hopkins University School of Medicine in March 2016. She won a National Research Service Award (NRSA) Individual Predoctoral Fellowship (F31) from the National Cancer Institute (NCI) to support her graduate work. While completing her Ph.D. she acquired significant teaching experience, most notably through directing a course entitled “Effective Science Communication.” Her research is published in peer-reviewed journals and she has authored multiple pieces about science and scientific programs for the general public. Dr. Raines has been a member of the ACS since completing her undergraduate degree in Biochemistry and she is proficient in Spanish.

Objective: Introduce participants to the four main areas of science careers and explain the differences between careers in academia, industry, government, and business.

Topics (Program): Guide participants through self-assessment; discuss career options available for scientists; discuss the main four career areas of Academia, Industry, Government, and Business

Abilities to develop: Skill assessment; interest assessment; career awareness

Previous knowledge (of the partaker): Recommended for undergraduate and graduate students.

4. SELLING YOUR SCIENCE – GRANTWRITING (CONTINUACIÓN, SESIÓN 4).

Ellene Tratras Contis, Ph.D. Professor of Chemistry and Director of the Creative Scientific Inquiry Experiences (CSIE) program at Eastern Michigan University (EMU)

Viernes 30 septiembre, de 17:30 -19:30

Salón de la capilla 1 (Edificio A)

Ellene Tratras Contis is currently Professor of Chemistry and Director of the Creative Scientific Inquiry Experiences (CSIE) program at Eastern Michigan University (EMU). She has held several increasingly responsible academic administrative positions as Faculty Administrative Intern, Women’s Studies Director, Associate Dean and Dean Interim in the College of Arts and Sciences, Assistant Vice President in charge of Academic Services, and most recently Associate Vice President for Academic Affairs at EMU. As Associate Vice President she was responsible for Undergraduate Studies and Curriculum for the Division of Academic Affairs. Ellene earned her Ph.D. in analytical chemistry from the University of Michigan with her dissertation on the study on short-lived fission products using the gas jet method. She holds a BS degree in chemistry from Youngstown State University and an MS degree in chemistry from the University of Pittsburgh. She has directed six master’s students in chemistry with an emphasis on the use of microcomputers in simulating instrumental methods, and in chemical education. She has published many peer-reviewed articles and has presented her work both nationally and internationally.

Objective: Guide participants through the stages of preparing a research proposal to fund your laboratory.

Topics (Program): Develop a research proposal. Over the workshop participants will go through an elevator speech on their project/product/idea (2-3 minutes); write a proposal summary /significance; go through proposal elements; develop a budget (how to partition according to funding authority); discuss institutional capabilities; review current / pending funding; and complete biosketches

Abilities to develop: Grantwriting; defining research question; defining budgets

Previous knowledge (of the partaker): Recommended for postdoctoral fellows and early-career scientists.

PRINCIPIOS DE MODELADO Y SIMILITUD MOLECULAR (DOS SESIONES)

Duración: 17:30-20:30 (3 horas)

Dr. José Luis Medina Franco, Facultad de Química,
UNAM

Dra. Karina Martínez Mayorga, Instituto de Química,
UNAM

SESIÓN 1 Jueves 29 de septiembre, de 17:30 -20:30, Salón de la capilla 3 (Edificio A)

SESION 2 viernes 30 de septiembre, 17:30 -19:30, Salón de la capilla 2 (Edificio A)

Karina Martinez se graduó de la licenciatura en Química de Alimentos en 1998 y del doctorado en 2005, ambos por la UNAM. De 2005 a 2007 realizó una estancia posdoctoral con el Dr. Michael F. Brown en la Universidad de Arizona. En Agosto de 2007, se unió al Instituto Torrey Pines de Estudios Moleculares en Florida como Miembro Asistente y a partir de agosto de 2012 es Investigador Titular A de Tiempo Completo del Instituto de Química de la UNAM. Ha impartido clases en la Facultad de Química de la UNAM y en la Universidad La Salle. Ha realizado estancias de investigación en el Centro de Investigaciones Biológicas en Madrid, España, en la Universidad de Arizona, en la Clínica Mayo en Arizona y en el Mount Sinai Medical Center en Nueva York. Es miembro del SNI, nivel II.

José L. Medina se graduó de la licenciatura en Química en 1998 por la UNAM. Durante la licenciatura realizó estudios en la Universidad de Texas en Austin. En 1998 se ingresó a Procter & Gamble. Recibió el grado de Maestro en Ciencias en 2002 y el grado de Doctor en Ciencias en 2005, ambos por la UNAM. En 2005 ingresó a la Universidad de Arizona para realizar una estancia postdoctoral. En 2007, se unió como Investigador al Instituto Torrey Pines de Estudios Moleculares en Florida. Actualmente es Profesor de Carrera de Tiempo Completo en la Facultad de Química de la UNAM y es Investigador-Colaborador de la Clínica Mayo. Es miembro del Sistema Nacional de Investigadores, nivel II. Página del grupo de investigación: www.difacquim.com

Requisitos: Los participantes traerán una laptop windows con el programa Datawarrior instalado. El programa se puede descargar libremente en <http://www.openmolecules.org/datawarrior/>

Objetivos: Introducir elementos básicos de modelado y similitud molecular

Contenidos:

I. Conceptos básicos de modelado molecular

II. Campos de fuerza y parametrización

II. Acoplamiento y dinámica molecular

Competencia a desarrollar : Elementos básicos de modelado molecular, criterios de selección de la metodología computacional, alcances y limitaciones

Principios fundamentales de cálculos de similitud molecular empleando conceptos de quimioinformática. Conocimiento y manejo esencial del programa DataWarrior.

Conocimientos previos: Cursos de Química Orgánica y Físicoquímica. Lectura del artículo Educación Química 2015 26:180-186 accesible en <http://dx.doi.org/10.1016/j.eq.2015.05.002>

MEMBRANAS POLIMÉRICAS, PROPIEDADES Y APLICACIONES.

Dr. Joaquín Palacios Alquisira, FQ. UNAM

Viernes 30 de septiembre, 17:30 -19:30,
Salón de la capilla 3 (Edificio A)

El Dr. Joaquín Palacios Alquisira hizo estudios de postdoctorado en el Michigan Macromolecular Institute, donde trabajó en el grupo del Dr. Hans Elias. Su trabajo de investigación en el campo de la termodinámica de las disoluciones de polímeros, lo realizó en Akron University, USA, bajo la dirección del Dr. Donald McIntyre. En la década de los 80 organizó el Laboratorio de Físicoquímica Macromolecular de la Facultad de Química, en el cual junto con sus alumnos lleva a cabo sus trabajos de investigación. A la fecha se han graduado 19 doctores, 15 maestros en ciencias, 68 ingenieros químicos. El doctor Palacios es Miembro del Sistema Nacional de Investigadores, pertenece al Área II de investigaciones Químico-biológicas.

Profesor Titular en el Postgrado en Ciencia de Materiales, de Ingeniería Química, así como del programa de Maestría y Doctorado en Ciencias Médicas, Odontológicas y de la Salud

Requisitos: Los participantes llevarán una laptop

Objetivos: Presentar, discutir y aplicar principios fundamentales de la fisicoquímica para entender los procesos de separación por medio de membranas poliméricas, seleccionar las técnicas de caracterización de las mismas, discutir las aplicaciones y las propiedades de estos materiales.

Contenidos:

I. Ecuaciones de transporte aplicadas al estudio de membranas poliméricas.

II. Mecanismo de disolución-difusión a través de membranas poliméricas.

III. Relación permeabilidad-selectividad, en los procesos de separación de gases y líquidos.

IV. Criterios termodinámicos para la selección de membranas.

V. Propiedades generales de las membranas.

Competencia a desarrollar: Los participantes construirán conocimientos, desarrollaran habilidades para entender el funcionamiento de las membranas poliméricas. Se toma en cuenta el concepto de sustentabilidad o sea cuidado del ambiente y empleo eficiente de energía.

Conocimientosprevios: Conceptos básicos de termodinámica, química orgánica y polímeros.

INTRODUCCIÓN A LA NOMENCLATURA HETEROCÍCLICA.

Dr. Arturo Arroyo Razo. FES-C. UNAM
M. en C. Bernardo Francisco Torres

Viernes 30 de septiembre, 17:30 -19:30
Salón de la capilla 4 (Edificio A)

Gabriel Arturo Arroyo Razo

Dr. Ciencias Químicas-UNAM y Profesor de Carrera Tit. B, Def. TC. y Jefe de la Sec. Quím Org.-FESC, SNI-Nivel 1, PRIDE-UNAM Nivel "B", 28 Artículos, Co-Autor de tres Libros, 25 trabajos en congresos internacionales, 57 nacionales, 12 tesis y 13 trabajos de servicio social, 81 cursos en Asignaturas de Química Orgánica y Productos Naturales para diversas licenciaturas y de maestría, 14 Cursos-Talleres de Química Verde para profesores, Proyectos: PAPIIT-UNAM, PAPIME-UNAM, CONACyT y Cátedras UNAM-FESC. Miembro de las comisiones para la revisión y creación de planes y programas de estudios y acreditación de las diversas carreras de Química de la UNAM-FESC. Miembro de: Comisión Dictaminadora de C. Químicas (UNAM-FESC), del buró de evaluadores CONACYT.

Bernardo Francisco Torres

Maestro en Ciencias y Profesor de Asignatura A TC. Definitivo UNAM-FESC Antigüedad docente 22 años, miembro de la Sociedad de Química de México desde 1993; asesor de cinco tesis de licenciatura, jurado en treinta y cuatro exámenes profesionales de licenciatura, ha presentado tres trabajos en congreso latinoamericanos; veinticinco trabajos en congresos nacionales, dos publicaciones internacionales y una nacional, ha sido responsable y colaborador en dos cátedras, ha tomado veinte cursos de formación académica; Once cursos y ha presentado doce trabajos en congresos nacionales relacionados al protocolo de la Química Verde. ha sido sinodal en treinta y nueve tesis de licenciatura, ha presentado cuatro conferencias.

Objetivos: Dar a conocer material didáctico-lúdico de apo-

yo para facilitar dar nombre a las entidades heterocíclicas monoanulares, con base en el Sistema de Häntzsch-Widman.

Contenidos: Nomenclatura de entidades heterocíclicas monoanulares, con base en el Sistema de Häntzsch-Widman

Competencia a desarrollar: Facilitar la nemotecnia de prefijos y sufijos para la construcción de los nombres de sistemas heterocíclicos de tres a diez miembros.

DEGUSTACIÓN DE VINO

Jesús Díez. Centro Enológico (15:30 a 18:00 hrs)

Costo de Recupetación \$350.00

Cupo limitado

Sábado 1° de octubre, 16:30 -18:30
Polideportivo Carlos Martínez Balmori
área infantil

DESARROLLO DE PROYECTOS COLABORATIVOS PARA EL APRENDIZAJE DE LA QUÍMICA

I.Q. Juan Guillermo Romero Álvarez-UNAM
I.Q. Quím. Raquel López López
M. en C Ana Lilia Saldívar Hernández

Sábado 1° de octubre, 16:30 -18:30
Salón de la capilla 1 (Edificio A)

Juan Guillermo Romero Álvarez

Es Ingeniero Químico de la Facultad de Química. Posee los diplomados en Historia del Arte en México por la Facultad de Filosofía y Letras y el de Educación Química por la Facultad de Química, ambas de la UNAM. Es profesor fundador del CCH, donde ha impartido cátedra desde 1971 y hasta 2015. Profesor titular B de tiempo completo en las asignaturas Química I, II, III y IV., en 2014 obtuvo la Catedra Especial Ignacio García Téllez. Se ha desempeñado en la Dirección General y en el plantel Azcapotzalco del CCH y en otras dependencias de la UNAM en diversos puestos académico administrativos desde 1990 hasta la fecha. Desde el año 2000 ha impartido alrededor de 20 cursos y diplomados en Estrategias de Aprendizaje Colaborativo a profesores de diferentes niveles en la CdMex y en diversos estados del país. Ha presentado más de 40 ponencias, talleres y carteles en diferentes congresos, locales, nacionales e internacionales. Ha publicado como autor o coautor aproximadamente 20 libros y artículos sobre Química, Historia del Arte y Trabajo Colaborativo. Ha impartido conferencias sobre Temas de Química, de Arte en México y sobre la importancia del Trabajo Cola-

borativo. Desde hace más de 20 años ha sido miembro de Sociedad Química de México.

Raquel López López

Cursó la licenciatura en Ingeniería Química en la Facultad de Química de la UNAM. Se ha desempeñado como profesora de Educación Secundaria en instituciones públicas y privadas, imparte las asignaturas Ciencias II y Ciencias III. Forma parte del grupo de trabajo del Ing. Juan Guillermo Romero Álvarez con el cual ha participado en talleres, conferencias, cursos, diplomados y ponencias en diferentes eventos tanto nacionales como internacionales, específicamente en el campo del trabajo colaborativo en sus diferentes modalidades

Ana Lilia Saldívar Hernández

Química Farmacobióloga por la UAM. Obtuvo la Maestría en Ciencias Biológicas en la UNAM. Su Área de Interés es la Biología experimental. Ha asistido a Congresos Nacionales e Internacionales, tales como la XXII Reunión Bienal de la Asociación Latinoamericana en Reproducción Humana (ALIRH) en la República de Panamá. Publicaciones: Saldívar-Hernández, A, et al., (2015) Human Sperm degradation of zona pellucida proteins contributes to fertilization. *Reproductive Biology and Endocrinology*, 13(1) En el aspecto de la docencia es profesora de Química III y Química IV en la Escuela Nacional Preparatoria de la UNAM en los planteles 4 y 8.

Objetivos: Lograr la motivación de los alumnos para el aprendizaje de la Química al desarrollar un proyecto.

Contenidos: A través de la lectura y comentarios, en ambiente colaborativo, de un texto sobre el aprendizaje por proyectos, elaborar un bosquejo de proyecto para el aprendizaje de algún tema de la asignatura.

Competencias a desarrollar:

1. Conocimientos

1.1. Generales de Aprendizaje: Análisis Síntesis, Conceptualización

1.2. Académicos y vinculados a la materia; Desarrollo y profundización de conocimientos, destrezas y habilidades técnicas, etc.

1.3. Vinculados a la vida y al mundo profesional: Investigación e innovación de soluciones técnicas, Transferencia de conocimientos, y procedimientos generales y específicos a situaciones prácticas.

2. Habilidades y destrezas.

2.1. Intelectuales: Pensamiento sistémico: Pensamiento crítico.

2.2. De comunicación: Manejo de información, Expresión oral y escrita.

2.3. Interpersonales: Trabajo en equipos, Respeto a los

demás, Responsabilidad individual y grupal

2.4. Organización/ gestión personal: Planificación y organización del trabajo. Diseño de investigación, Toma de decisiones

3. Actitudes y Valores

3.1. De desarrollo Profesional: Iniciativa, Constancia, Sistematización.

3.2. De compromiso personal: Responsabilidad personal y grupal, Conocimientos previos, Ser profesor de química de cualquier nivel



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL
ESTADO DE MORELOS



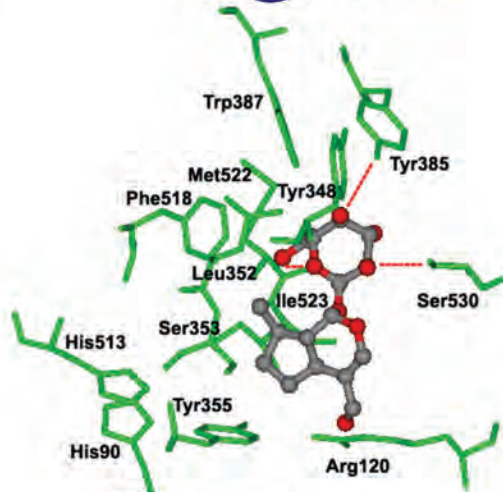
Instituto de
Investigación en
Ciencias
Básicas y
Aplicadas

LICENCIATURA EN DISEÑO MOLECULAR Y NANOQUÍMICA



CENTRO DE INVESTIGACIONES QUÍMICAS

Av. Universidad 1001, Chamilpa, 62209 Cuernavaca, Morelos, México



(777) 329 70 00 ext. 6026
www.ciq.uaem.mx
ldmn.ciq@uaem.mx

ciq.uaem

CIQUAEM



INSTITUTO DE QUÍMICA

La docencia y la formación de recursos humanos es una de las actividades prioritarias del Instituto de Química, el cual participa como entidad académica en dos programas de posgrado de la UNAM. Los investigadores del Instituto dirigen tesis, imparten cursos, y forman parte de comités tutorales.



PROGRAMAS DE POSGRADO A LOS QUE PERTENECE EL IQ

Programa de Maestría y Doctorado en Ciencias Químicas

Este programa busca la formación de investigadores de competencia internacional en el campo de la química, capaces de realizar investigación original e independiente, que contribuyan al desarrollo de la ciencia y la tecnología, participen en la formación de recursos humanos de alto nivel académico y coadyuven a la identificación y solución de problemas del sector químico nacional. Dentro del Programa participan 5 Departamentos de Investigación en el Instituto de Química: Biomacromoléculas, Fisicoquímica, Productos Naturales, Química Inorgánica y Química Orgánica, con la participación de 57 investigadores.

Programa de Doctorado en Ciencias Biomédicas

El objetivo de este programa es formar investigadores en investigación biomédica para estudiar los mecanismos y procesos relacionados con la formación, función y evolución de los seres humanos y otros organismos, desde las moléculas sencillas hasta las funciones integrales complejas, incluyendo la aplicación del conocimiento biológico para mejorar la salud e incrementar nuestra comprensión de cómo funcionan los seres vivos y cómo se relacionan con su entorno. Dentro de este Programa, el Instituto de Química participan con los Departamentos de Biomacromoléculas y Productos Naturales y con un total de 15 investigadores



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE COAHUILA
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS
PROGRAMA EDUCATIVO DE QUÍMICO

70 años de experiencia en la formación de profesionales de la química

Avalado por su calidad por CIEES y CONAECQ (COPAES)

Programa dinámico, flexible, que prepara profesionales capaces de responder acertada y rápidamente a las necesidades de las ciencias químicas de la región, de México y del mundo.

- ⇒ 2 convocatorias al año: Enero y Agosto.
- ⇒ Duración del programa: **8 a 12 Semestres máximo**

- ☎ (01 844) 415 5392 y 415 5752
- ✉ academicos_fcq@uadec.edu.mx
monica.rodriguez@uadec.edu.mx
- 🌐 www.quimicas.uadec.mx

📍 Blvd. V. Carranza esquina con José Cárdenas V.
 C.P.25280 Saltillo, Coahuila, México

Requisitos:

- Examen de admisión
 - Acta de nacimiento
 - Certificado de Secundaria
 - Certificado de Bachillerato
-



La Universidad Autónoma de Coahuila, a través de su Facultad de Ciencias Químicas,
 ofrece los siguientes programas educativos

	LICENCIATURAS	
	Química	
	Ingeniería Química	
	Químico Farmacobiólogo	
MAESTRÍAS		DOCTORADOS
Ciencia y Tecnología Química		Ciencia y Tecnología de Alimentos
Ciencia y Tecnología de Alimentos		Ciencia y Tecnología de Materiales
Ciencia y Tecnología de Materiales		Biotecnología
Biotecnología (Ciencia y Tecnología de Enzimas)		

"LA HUMANIDAD COMO PRINCIPIO, LA CIENCIA COMO INSTRUMENTO"

www.quimicas.uadec.mx

PROGRAMA EN EXTENSO DE TRABAJOS ESTUDIANTILES EN MODALIDAD CARTEL

Jueves 29 de septiembre de 11:15 – 13:15 horas

Polideportivo Carlos Martínez Balmori-UAEH

BIOQUÍMICA (BIOQ)

BIOQ-E1-C Karla Anahí Hernández Gómez, Elizabeth Vicuña Rosales, Gisela Jazmín Hernández Mendoza, María Fernanda Reséndiz Otero, Dr. Gabriel Betanzos Cabrera, Dra. Areli Cruz Castañeda, Dr. José Roberto Villagómez Ibarra, Dra. María del Carmen Valadez Vega Actividad antioxidante, contenido de fenoles y saponinas de extractos orgánicos de *Solanum rostratum Dunal*

BIOQ-E2-C Morales-Cervantes Juan Carlos, Santos-Díaz María del Socorro Carmen, Hernández-Arteaga Socorro, Ramírez-Martínez Juan Francisco Optimización de un método de disociación enzimática para la obtención de protoplastos a partir de la raíz de *Scirpus americanus* (tule)

BIOQ-E3-C Gabriela Togno Latour, Mónica Rivera Colín, Alma Reyna Escalona Montano, María Magdalena Aguirre García, Augusto González Canto, Marco Elias Gudiño Zayas, Alfredo J. Gallegos Cigarroa, Ruy Pérez Tamayo Efecto de los Biomoduladores en la transformación de fibroblastos a miofibroblastos en un modelo experimental *in vivo*

BIOTECNOLOGÍA (BTEC)

BTEC-E1-C José Martín Márquez Villa, Juan Carlos Rodríguez Sierra, Nayem Amtanus Chequer, Iván Antonio Chan Cua, Carlos López Ortíz, Emanuel Hernández Núñez Biodegradación de fenantreno utilizando a la cianobacteria *Fischere-lla sp.* en sistemas de fotobiorreacción.

BTEC-E2-C Erick Alan Barlandas-Quintana, Melissa Guzmán-Arriaga, Ana Karen Agustín-Navarro, Irma Salgado-Escobar, Diana Guerra-Ramírez, Nicolás Rogelio Eric Barlandas-Rendón, Sandra Quintana-Ponce Evaluación del crecimiento vegetal por medio de la hidrólisis de la urea mediante *Proteus mirabilis* y su comparación con otras fuentes de nutrientes

BTEC-E3-C García Medina Francisco Antonio, Alberto Ríos Incubadora tipo biorreactor para embriones de pollo con materiales reutilizables y de bajo costo

BTEC-E4-C Salgado, E.I., Suárez, L.Y., Mancera, U.M., Manuell, B.R., Guerra, R.D., López, Y.A., Reyes, T.B. Efectos del Ozono y Otros Agentes en la Desinfección, Polifenoles y Actividad Antioxidante de Fresas y Cilantro

BTEC-E5-C Ruíz Duran Raúl, Espinosa Raya Judith, Velasco Bejarano Benjamín, Vázquez Martínez Ana Laura, *Gómez Pliego Raquel Producción de un biopolímero extracelular obtenido por la fermentación de *Candida famata*

BTEC-E6-C Rosas Mejia Luis Andrés, Velasco Bejarano

Benjamín, Vargas Rodríguez Yolanda Marina, Vargas Rodríguez Guadalupe Iveth, Vázquez Martínez Ana Laura, *Gómez Pliego Raquel. Degradación de poliestireno a partir de un consorcio microbiano aislado del intestino de la larva del escarabajo Tenebrio molitor

CATÁLISIS (CATL)

CATL-E1-C Victoria Ávalos Ballester, Guadalupe Valeria Córdova Valdez, Alida Elizabeth Cruz Pérez, Jorge Noé Díaz de León Hernández Efecto de la impregnación con quelantes sobre la actividad en la hidrodesulfuración de dibenzotiofeno con catalizadores NiW/MgO-TiO₂

CATL-E2-C Dra. Itzel Guerrero Ríos y Aline Aketzali Sánchez Morales Oxidación Selectiva de Glicerol a Dihidroxiacetona Catalizada por Hierro

CATL-E3-C Liliana Salinas Palafox, Acela López Benítez, Carlos López Lozano, Isai Vázquez Garrido, Ricardo Rivera Guasco, Patricia Domínguez Guerrero, Alfredo Guevara Lara Estudio del efecto de la concentración de un promotor en catalizadores NiO-WO₃/Al₂O₃ en la hidrodesulfuración de dibenzotiofeno

CATL-E4-C Consuelo Mendoza Herrera, Areli M. Molina Valencia, Laura Orea Flores, J. Antonio Rivera Márquez, Mirna López Fuentes Evaluación de Líquidos Iónicos del Tipo Viniimidazolio [VImC8Br] como Sustituto de Disolvente Orgánico en Reacciones de α -Arlación de Cetonas Aromáticas catalizadas por PdC₁₂

CATL-E5-C Gloria Mariana Ramos-Mayboca, David Octavio Corona-Martínez, Sandra Monica Gonzáles-Martínez Efecto del disolvente en la hidrólisis básica específica de un triéster de fosfato modelo de Paraoxón

EDUCACIÓN QUÍMICA (EDUQ)

EDUQ-E1-C Q.F.B. Martha Patricia Hernández Bravo, Dr. Adolfo Eduardo Obaya Valdivia El pizarrón digital interactivo en la enseñanza y el aprendizaje de algunos conceptos fundamentales de termodinámica para nivel medio superior.

EDUQ-E2-C Fernanda Isabel Saldívar González, Mariana González Medina, José Luis Medina Franco Elaboración de un manual teórico-práctico de quimioinformática

EDUQ-E3-C Alicia Silva Pizarro, Dra Lastenia Ugalde Meza Propiciando Metodologías Alternativas para el Aprendizaje de Conceptos Científico

EDUQ-E4-C Oros Sánchez Stephania Gpe, Dr. Sigfrido Escalante Tovar La enseñanza de la química inorgánica en las universidades de México y del mundo

EDUQ-E5-C Sandra Lorena Nava Bernal, Sigfrido Escalante Tovar El estado de la enseñanza de la Química Inorgánica I en las licenciaturas de la Facultad de Química de la UNAM

EDUQ-E6-C Irma C. Gavilán García, Juan Antonio Reyna Pérez, Cano Díaz G. Susana, López Santiago N. Ruth Protocolos experimentales de Química Forense para la licenciatura en Química

EDUQ-E7-C Maricarmen Pérez Carrasco, Albán Sánchez Sánchez, Rocio López Leal, Brenda Lorely Saldaña Yañes, María Virginia Suárez Pedraza El uso de las TICs (Tecnologías de Información y Comunicaciones) como herramienta práctica de la enseñanza y aprendizaje en Química

EDUQ-E8-C Adriana Jaramillo Alcantar, Rosario García Mayo, Q. Lidia Elena Ballesteros Hernández, Dra. Laura Bertha Reyes-Sánchez, M en C Marina Lucía Morales-Galicia. Diseño, Elaboración y Aplicación de Material Lúdico para Fortalecer el Aprendizaje en la Asignatura: Estructura de la Materia para la Carrera Ingeniería Química. Un Estudio Estadístico.

EDUQ-E9-C María Fernanda Vázquez Valenzuela, Manuel Iván Hernández Galindo, IBQ Saturnino Maya Ramírez, Dr. Julio César Botello Pozos, M. en C. Marina Lucía Morales-Galicia. Material audiovisual: Una herramienta de apoyo para los laboratorios de Ciencia Básica I y II para la carrera Ingeniería en Alimentos de la FESC.

EDUQ-E10-C Roxana Acevedo Nicolás, Dra. Laura Bertha Reyes-Sánchez, Dr. Julio César Botello Pozos, IQ. Daniel Mauricio Vicuña Gómez, M en C Marina Lucía Morales-Galicia, Uso de la Multimedia para la Enseñanza del Laboratorio de Ciencia Básica I para la Licenciatura en Química

EDUQ-E11-C Adolfo Eduardo Obaya Valdivia, Yolanda Marina Vargas Rodríguez, Camacho González Oyuki, **Carlos Uriel Mendoza Domínguez**, Gloria Cruz León, Ricardo Baltazar Ayala, Un libro de termodinámica

ELECTROQUÍMICA (ELEQ)

ELEQ-E2-C Carlos Jovani Arenas Nava y José Alejandro Baeza Reyes Diseño, construcción y caracterización de un sistema a microescala total de electrosíntesis y electroanálisis de Quinhidrona

ELEQ-E3-C Selene Jiménez Saucedo, Selene Irisais Rivera Hernández, Silvia Corona-Avenidaño, Gerardo Vázquez-Huerta, Manuel Eduardo Palomar-Pardavé, Mario Romero-Romo. Electropolimerización del polipirrol sobre un electrodo de carbono vítreo para la determinación de paracetamol.

FISICOQUÍMICA (FISQ)

FISQ-E1-C Nelly Karina Rosas Rojas, Henoc Flores Segura, Elsa Adriana Camarillo Jiménez, Omar Santiago Sosa Análisis térmico de compuestos orgánicos con aplicación en las áreas Biológicas

FISQ-E2-C Sandra Cabrera Pedraza; Elsa A. Camarillo Jiménez; Henoc Flores Segura, Nelly Karina Rosas Rojas Caracterización Térmica de Teobromina

FISQ-E3-C Rodrigo Iván Dorantes Martínez, Ana Lucía García Rodríguez, Mariano Jiménez Cámos, David Ramírez Ortega, Héctor Manuel Urbina González, Víctor Hugo Ocadiz Salazar, Víctor Daniel Rodríguez Avilés y Luis Romeo Guillén Palacio Estudio del impacto de la predicción de la presión de vapor en un modelo predictivo del equilibrio de fases de mezclas de trabajo para aplicación a bombas de calor por absorción

FISQ-E4-C Miguel Ángel Cruz Paulin, Guadalupe Iveth Vargas-Rodríguez, Adolfo Obaya Valdivia, Yolanda Marina Vargas-Rodríguez Recuperación de tolueno de una mezcla tolueno-bromopropano-agua

FISQ-E6-C Alejandro Antonio Esparza Meza; Alcione García González; Lucía G. Cantú Cárdenas; Perla Elizondo Martínez Evaluación de los cambios en las propiedades elásticas de monocapas de Langmuir de Dipalmitoilfosfatidilcolina por la adsorción de anestésicos locales

QUÍMICA AMBIENTAL (QAMB)

QAMB-E1-C María Rosa Maya Rangel, Dafne Sarahia Guzmán Hernández, María Teresa Ramírez-Silva, Silvia Corona Avenidaño, Mario Romero Romo, Manuel Palomar Pardavé Obtención de óxido grafeno con técnicas electroquímicas

QAMB-E2-C Contreras Bárbara José Roberto, González Monroy Blanca Eva, Guzmán Palma Jesús Antonio, Ramírez Ramírez Giuliani, **Soto Rodríguez Diana Laura** Determinación de Metales Pesados en el Grano de Maíz (CB-052), Suelo de Cultivo y Agua de Irrigación de la Comunidad del Dendho, Atitalaquia, Hidalgo

QAMB-E5-C Sofía E. Garrido Hoyos, Lucía González Espinoza Síntesis de medio adsorbente con FeSO_4 para remoción de Arsénico en agua

QAMB-E6-C Lucía González Espinoza, Mónica Cerro López Decoloración de rojo de metilo en medio ácido por adsorción/absorción y fotocatalisis en un material compuesto de óxido

QAMB-E7-C Silvia Castro Hernández, Ángela Suárez Rojas, Héctor H. Hernández Mendoza, **Berenice Aguilar Hernández**, Marlen Hernández Balderrama Caracterización de nutrientes en el suelo agrícola para el cultivo de papa el rancho "Guadalupe" del municipio de Terrenate, Tlaxcala

QAMB-E8-C Hinojosa Vázquez A. S., Alfaro Barbosa J. M., Acuña Askar K. Uso de Análisis de Componentes Principales (PCA) y Análisis de Clusters (CA) para encontrar relaciones entre la exposición a material particulado y la salud de sujetos expuestos en un ambiente laboral dedicado a la soldadura

QAMB-E9-C Hinojosa Vázquez A. S., Alfaro Barbosa J. M., López Reyes A., Orozco Rivera G. Caracterización morfológica y distribución de tamaño de partícula de la fracción sólida de los humos generados en un proceso real de Soldadura Manual de Arco (SMA) sobre acero dulce

QAMB-E10-C Brayán Montiel Álvarez, M. C. Juana Silva López, M. C. Pablo Sánchez Luna, M. C. Carlos Santacruz Olmos, M. C. Juventino Montiel Hernández, M. C. Roberto Becerril Cruz. Aplicación de las Nuevas Tecnologías de la Información y de la Comunicación (NTIC) en la Evaluación

de Impacto Ambiental por matriz de Leopold en La Malinche, Tlaxcala.

QAMB-E11-C Jairo Saúl Vázquez Rodríguez, Francisco Agustín Vidó García, Diana Mendoza Olivares, Luis Alonso Orozco Castilla, Ubaldo Morales Álvarez Remoción de safranina disuelta en agua utilizando poli(tereftalato de etileno) modificada químicamente

QAMB-E12-C Daniela Olvera Pérez, Francisco Agustín Vidó García, Alfonso Trujillo Valdivia, Murali Venkata Basavanag Unnamatla, Ubaldo Morales Álvarez Remoción de aceites emulsificados en agua utilizando productos de la aminólisis del poli(tereftalato de etileno)

QUÍMICA ANALÍTICA (QANA)

QANA-E1-C Juan Felipe Huan Lew Yee, Dulce Consuelo Guzmán Ocampo, José Alejandro Baeza Reyes Titulaciones ácido-base y redox por coulombimetría a microescala total (*Low cost-minimal instrumentation*)

QANA-E2-C Dulce Consuelo Guzmán Ocampo, Juan Felipe Huan Lew Yee, Alejandro Baeza Determinación de Cu(II), Cd(II) y Pb(II) mediante análisis por redisolución potenciométrica a bajo costo

QANA-E3-C Moreno Escalante Francisco; Loza Mejía Marco Antonio Determinación de las propiedades intercalantes de compuestos isómeros de acridona mediante microtitulación UV-Visible

QANA-E4-C Ricardo Adrián Martínez Galarza y José Alejandro Baeza Reyes Determinación de pH en agua oceánica mediante espectrofotometría UV-Visible, desarrollo de técnicas a micro-escala de instrumentación a bajo costo: micro-potenciometría.

QANA-E5-C Brian Obed Villanueva Martínez; Dulce María Barcenás Lugo; Erick Xetiel Vega Del Pilar; Luis Fernando Olguín Contreras, José Alejandro Baeza Reyes Microchips de microfluídica para la determinación de Ca^{2+} en disoluciones acuosas por fotocolorimetría

QANA-E6-C Zulin Mayrelin Ramos Pérez, M. en C. Miguel Guerrero González, M en C Jesus Cruz Noly, Dra. María Elena Campos Aldrete.*Evaluación del efecto electrónico de diversos sustituyentes sobre la respuesta fluorescente de imidazo[1,2-a]azinas derivadas de interés biológico.

QANA-E7-C Elizabeth Montserrat Zárate Naranjo, Alma Luisa Revilla Vázquez Cuantificación de Ácido Salicílico libre en Subsalicilato de Bismuto por Electroforesis Capilar

QUÍMICA BIOINORGÁNICA (QBIN)

QBIN-E1-C Said Yemille Ortega Rosales, Adriana Pamela Sánchez Nery Síntesis y caracterización de compuestos de coordinación de Cu(II) y Co(II) con ligantes tipo salen y salpen con posible actividad biológica

QBIN-E2-C Godínez Loyola Yokari, Ruiz Azuara Lena Síntesis y caracterización de compuestos de coordinación de cobre(II) con diiminas aromáticas (Casiopeínas®) con posible actividad antitumoral

QUÍMICA DE ALIMENTOS (QALI)

QALI-E1-C Bernardo Lucas Florenino; Janet Terrón Tizatl; Robert Arthur Bye Boettler; Ciro Eliseo Márquez Herrera Caracterización bromatológica y determinación de factores tóxicos naturales en seis variedades de verdolagas (*Portulaca oleracea* L.) cultivadas con fines comestibles.

QALI-E2-C Francisco J. Ribé Peniche, José L. Solorzano Flores, Liliana Rosete Servitje, Daniela M. Lascurain Sarabia, Francisco Castro Martín del Campo, Rodrigo Uranga Quireza, Iván R. Quevedo* Análisis de material particulado en suplementos alimenticios: Distintas técnicas para su caracterización

QALI-E3-C Guerrero-Olvera Norma, Vargas-Rodríguez Yolanda Marina, Zambrano-Zaragoza María de la Luz, Hernández Palacios Victoria, Vargas-Rodríguez Guadalupe Iveth, Villalobos García Rafael, Velasco-Bejarano Benjamín, *Gómez-Pliego Raquel Formulación y elaboración de una tortilla nutracéutica de harina de trigo, adicionada de probióticos, prebióticos y enriquecida con ácido fólico y calcio y su comparación nutricional con una marca de tortillas comercial presentes en el mercado mexicano

QUÍMICA DE COLOIDES Y SUPERFICIES (QCYS)

QCYS-E1-C Francisco J. Peón Díaz; Roberto Cao Milán ; Odín Vázquez Sistema para fotoliberación de doxorubicina a partir de nanopartículas de sulfuro de cobre (II) recubiertas de albúmina de suero humano.

QUÍMICA DE MATERIALES (QMAT)

QMAT-E1-C César González-González, Margarita Lizbeth Morales-Montufar, Gibran Bautista-Vázquez, María Fernanda Ballesteros-Rivas, Víctor Varela-Guerrero Síntesis de Hidroxiapatita para el tratamiento de huesos rotos y posible aplicación en el tratamiento de la Osteoporosis

QMAT-E2-C Christian Verónica Pérez Contreras, Jessica Nayeli Aguilera Servín, Dra. Esthela Ramos Ramírez, Q I. Irma Ma. Engracia García Sosa, Dra. María Teresa Olguín Gutiérrez Comportamiento de la sorción del fármaco ketorolaco trometamina con una hidrotalcita de Mg/Al y Mg/Fe

QMAT-E3-C Arturo García Flores, Blanca Ivonne Vergara Arenas, Leticia Lomas Romero, José Antonio Morales Serna, Atilano Gutiérrez Carrillo, Guillermo Negrón Silva Epoxidación de Alquenos en Presencia de Peróxidos de Hidrógeno e Hidróxido Doble Laminar (HDL) Mg/Cr

QMAT-E4-C Solano Ramírez Nereida, Soto López Ismael, Meléndez Balbuena Lidia, Jiménez Hernández Abraham, Aguilar Carrasco Luis Ángel, Muñoz Ávila Susana Utilización de Arcillas Tipo Saponita Dopada con Cu y Cu/Mg como Antimicrobiano

QMAT-E5-C Walter Bautista Aguilar, Lilian Alejandra Jiménez Martínez, Víctor Varela Guerrero, María Fernanda Ballesteros Rivas, Liza Yazmin Sánchez Mejía Películas de redes metal-orgánica sobre celulosa

QMAT-E6-C Guadalupe Hinojosa-Gutiérrez, Pamela Xiadani Rodríguez-Barbosa, Fernando Romero-Romero, Alejandra Elías-Castañeda, María Fernanda Ballesteros-Rivas, Víctor

Varela-Guerrero Desarrollo de membranas de ZIF-8 en polietileno de baja densidad reciclado, soportado en α - Al_2O_3 , para la recuperación de CO_2 .

QMAT-E7-C Xoxocotla Tenorio Ricardo Andrés, Espinoza Dueñas Karla Alejandra, Rivero Espejel Ignacio Alfredo, Murillo Juan, Airam Espinoza, Cornejo Bravo José Manuel Síntesis Asistida por Microondas de Nanopartículas de SiO_2 como Nanoarreador de Cefalexina

QMAT-E8-C Gibran Bautista-Vázquez, César González-González, Iván Germán-Ramos, Janeth Victoria-Ayala, Fernando Romero-Romero, Rubén A.-Toscano, Víctor Varela-Guerrero, María Fernanda Ballesteros-Rivas Síntesis y Caracterización de una Bio-Red Metal-Orgánica (BioMOF) Aniónica

QMAT-E9-C Gabriel Herrera-Pérez, Julieta Nohely Ortega-Aguilar, Rafael Vargas-Bernal, Oliver Muñoz Serrato, Esmeralda Rodríguez-Miranda Identificación de Mezclas de Pesticidas en Solución Acuosa Mediante Espectroscopia UV-Vis

QMAT-E10-C Gabriel Herrera-Pérez, Julieta Nohely Ortega-Aguilar, Esthela Ramos-Ramírez, Germán Pérez-Zuñiga, Rafael Vargas-Bernal Efecto del Alkali en la Preparación del ZnO Mediante Precipitación Química

QUÍMICA DE POLÍMEROS (QPOL)

QPOL-E1-C Omar Acosta Berlanga, Ricardo Acosta Ortiz, Aida Esmeralda García Valdez Desarrollo de un polímero epoxico autoreparable mediante la introducción de enlaces disulfuro

QPOL-E2-C Pamela Xiadani Rodríguez-Barbosa, Liliana Ivette Ávila-Córdoba, María Fernanda Ballesteros-Rivas, Víctor Varela-Guerrero Estudio de Factibilidad de Polietileno de Baja Densidad y Polialuminio Recuperados a partir de Envases Tetra Pak, Utilizados como Materiales Adsorbentes de Metales Pesados y Compuestos Orgánicos Presentes en Aguas Contaminadas, del Río Lerma.

QPOL-E3-C Ana Alicia Castro Hernández, Norma A. Cortez-Lemus Síntesis y Caracterización de Estrellas Termosensibles que contienen Grupos Hidrofóbicos en los Extremos de las Cadena Poliméricas

QPOL-E4-C Brenda Liliana Hernández Velasco, Pedro Iván Cortez Sotelo, Dra. Mayra Beatriz Gómez-Patiño, Juan Vicente Méndez-Méndez, J. Alberto Andraca Adame, José Campos-Terán, Dr. Daniel Arrieta Báez Biomateriales obtenidos del ácido 10,16-dihidroxihexadecanoico, provenientes de residuos de jitomate, mediante el uso del líquido iónico Cloruro de colina: 2ZnCl_2

QPOL-E5-C Pedro Iván Cortez Sotelo, Brenda Liliana Hernández Velasco, Dr. Daniel Arrieta Báez, Dra. Mayra Beatriz Gómez Patiño Obtención de copolímeros renovables del ácido 10,16-dihidroxihexadecanoico, provenientes de residuos de jitomate, con glucosa catalizados por la lipasa CAL-B.

QPOL-E6-C Héctor Hugo Hernández Mendoza, Ángela Suárez Rojas, **Marlen Hernández Balderrama**, Mayra Beatriz Gómez Patiño, Daniel Arrieta Báez, Silvia Castro Hernández.

Estudio preliminar de los componentes de la semilla de aguacate (*Persea americana*) utilizando técnicas innovadoras de Espectrometría de Masas.

QUÍMICA DE PRODUCTOS NATURALES (QPNT)

QPNT-E1-C Maricruz Martínez Martínez, Guadalupe Vanessa Uribe Estanislao, Ma. Amanda Gálvez Mariscal Lerma Romero Álvarez Potencial anti-*Helicobacter pylori* de extractos de tres especies subvaloradas y subutilizadas de quelites

QPNT-E2-C Yolanda Caballero Arroyo, Rosa Luz Cornejo Rojas, Katia Solórzano Maldonado, **Fernando Castillo Dimas** Análisis Cualitativo de Enzimas y Alcaloides en Semillas de Calabaza de la Especie Cucurbita maxima.

QPNT-E3-C Selene Maritza Alvirde-Genaro, Margarita Lizbeth Morales-Montufar, Andrea Cecilia Vargas-Corona, Víctor Varela-Guerrero, María Fernanda Ballesteros-Rivas Microcápsulas de mucílago de flores de nopal (*O. ficus-indica*) y tamarindo (*Tamarindus indica* L), en beneficio de la mucosa gástrica; inhibición de ulceración.

QPNT-E4-C Yordin Donald Ocampo Acuña, Ma. De Los Ángeles Ramírez Cisneros, María Yolanda Ríos Aislamiento y caracterización de metabolitos secundarios de *Ageratina espinosarum*.

QPNT-E5-C Medina-Gómez, Sara; Quijano, Leovigildo; Mena-Rejón, Gonzalo; Mirón-López, Gumersindo Caracterización estructural de saponinas obtenidas de holotúridos por Resonancia Magnética Nuclear

QPNT-E6-C M Lizbeth Montúfar, A Alejandra Castañeda; Víctor Varela-Guerrero; María Fernanda Ballesteros-Rivas Síntesis de microcápsulas partiendo de mucilagos para uso medicinal.

QPNT-E7-C Johen Mercado M, Arturo E. Cano Flores Aislamiento, purificación, transformaciones químicas y microbiológicas de la santamarina.

QPNT-E8-C Zuriel Esdras Rodríguez G., Arturo E. Cano Flores Preparación de los derivados amínicos y biotransformación de la 11,13-dehidroeriolina

QUÍMICA INORGÁNICA (QINO)

QINO-E1-C Alfonso Gallardo Garibay, Vojtech Jancik, Diego Martínez Otero, Mónica Mercedes Moya Cabrera* Diseño de metaloligantes como patrones de construcción de sistemas heterometálicos basados en lantánidos

QINO-E2-C María Teresa Varela Toribio, Vojtech Jancik, Diego Martínez Otero, Mónica Moya Cabrera Síntesis y caracterización estructural de compuestos derivados de oxomolibdeno y su evaluación en reacciones de transferencia de átomo de oxígeno (OAT)

QINO-E3-C Ana M. Aguilar Betancourt, Daniel A. Mireles Chávez, Jesús Pastor Medrano, Diego Martínez Otero, Mónica M. Moya Cabrera Metaloescorpionatos heterobimetálicos derivados de Fe(II)

QINO-E4-C Miguel Velázquez Carmona, **Montserrat Fortis Valera**, Rosa Elena Arroyo Carmona, F.J. Ríos Merino, Yasmin

Reyes Ortega, Enrique Gonzáles Vergara y Aarón Pérez Benítez Cuatro nuevas rutas verdes de síntesis del $[\text{Cu}(\text{Tri-sOH}^{-1})_2] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$: Una propuesta para introducir el concepto de "economía atómica" en el laboratorio de química de coordinación

QINO-E5-C Karla Trujillo Hernández, Diego Martínez Otero, Vojtech Jancik Síntesis y caracterización de galosilicatos heterobimetálicos

QINO-E6-C Rafael Adrián Delgadillo Ruiz, Marcos Flores-Álamo, Guillermo Moreno-Alcántar, Hugo Torrens Miquel Luminiscencia en compuestos de oro(I) con bis(difenilfosfino) acetileno y ligantes fluoroazufrados

QINO-E7-C Cristian Leonel Díaz Rosas, Marcos Flores Álamo, Hugo Torrens Miquel Nuevos compuestos luminiscentes de oro(I) con XPhos y fluorofeniltiolatos

QINO-E8-C Martha Alejandra Caballero Muñoz, Marcos Flores Álamo, L. Guillermo Moreno Alcántar y Hugo Torrens Miquel Compuestos de platino(II) con bisdifenilfosfinaetano, 1, 5ciclooctadieno y polifluorotiolatos

QINO-E9-C Jazmín Martínez Laredo, L. Guillermo Moreno Alcántar y Hugo Torrens Miquel Síntesis de compuestos de paladio con terpiridina y tiolatos bencenfluorados

QINO-E10-C Guillermo Romo Islas, Luis Guillermo Moreno Alcántar, Marcos Flores Álamo, Hugo Torrens Isomerización de compuestos de coordinación de oro(I) con 1,2-bis(difenilfosfino) etileno y ligantes tiolato fluorados

QINO-E11-C Hernández Toledo Hugo César, Torrens Miquel Hugo, Flores Álamo Marcos Compuestos de coordinación de oro(I) con fluoroarilfosfinas y polifluorotiolatos

QINO-E12-C Emilio Leal Gómez, Silvia Elena Castillo Blum Síntesis y caracterización de compuestos de coordinación dinucleares de lantánidos con ligantes bencimidazólicos y puente de oxalato.

QINO-E13-C Karla Estefanía Cureño Hernández, Silvia Elena Castillo Blum Síntesis y caracterización de compuestos de coordinación con platino. Estudio de sus propiedades ópticas.

QUÍMICA MEDICINAL (QMED)

QMED-E1-C Emiliano Ríos Antonio, Mónica Marcela Galicia Jiménez, Marco Antonio Camacho Escobar, Juan Saulo González González, Margarita Bernabé Pineda Efecto ectoparasitario del catecol, orsinol y resorcinol en garrapatas *Rhipicephalus microplus* de la población Rio Grande, Oaxaca, México

QMED-E2-C Emmanuel Velázquez-Álvarez, Cesar Pérez-Alonso, Erick Alpizar-Reyes, Fernando Romero-Romero, María Fernanda Ballesteros-Rivas, Víctor Varela-Guerrero. Síntesis de microcápsulas de mucilago de la semilla de Tamarindo (*Tamarindus indica* L.) como futuro excipiente de compuestos activos

QMED-E3-C Minarda De la O Arciniega, **Miguel Ángel Roldan Robles**, Claudia Velázquez González, Maricruz Sánchez Zavala, Mirandeli Bautista Ávila, Myriam Meléndez Rodríguez,

Oscar Rodolfo Suárez Castillo, Mariano Martínez Vázquez. Evaluación del efecto antidepresivo de derivados indólicos en ratones Swiss Webster

QMED-E4-C Earvin Reyes González, Blanca Estela García Pérez, Javier Peralta Cruz, Rogelio Jiménez Juárez Bencimidazoles electrodeficientes. Síntesis y evaluación de su actividad antimicobacteriana

QMED-E5-C José Antonio Ramírez Guzmán, Laura Fabiola Estrada Andrade, Blanca Estela Trejo Sánchez, Anais del Carmen Estrada Tosca Estudio de los niveles de hemoglobina en estudiantes de nuevo ingreso a la Licenciatura en Química de la UJAT.

QMED-E6-C Laura Itzel Contreras-García, Francisco Gumaro Ruíz Ruíz, Julieta Karina Cruz Vásquez, Juan Saulo González González, Margarita Bernabé Pineda Efecto de la actividad antifúngica del catecol, orcinol y resorcinol sobre *Colletotrichum Gloeosporioides*

QMED-E7-C Miguel Cortés Gines, Karen Rodríguez Villar, Julia Jimena Falcón Gerónimo, Zeltzin Custodio Galván, Lilián Yépez Mulia, Olivia Soria Arteché, Jaime Pérez Villanueva Síntesis de derivados de 2H-Indazol y su evaluación como anti-parasitarios

QMED-E8-C Ruíz Pérez Abigail, Mercado Esquivel Mauricio, Vargas Rodríguez Yolanda Marina, Vargas Rodríguez Iveth, Obaya Valdivia Adolfo, Velasco Bejarano Benjamín, *Gómez Pliego Raquel. Evaluación y comparación de las propiedades antibacterianas de nanotubos de haloisitas por dos técnicas diferentes

QUÍMICA NUCLEAR (QNUC)

QNUC-E1-C Yedani López Sibaja, F. Monroy Guzmán, M. E. A Cárdenas Uribe, S. Escobar Martínez Construcción de curvas de autoabsorción para radioisótopos emisores beta.

QNUC-E2-C A.C. Cruz-Castro, F. Monroy Guzmán, E. Quintero Ponce, T. S Jiménez Bravo, M.E.A. Cárdenas Uribe, H.B. Ortiz Oliveros. Clasificación química y radiológica de desechos líquidos radioactivos.

QNUC-E3-C Jaime D. Zamudio-Rodríguez, F. Monroy-Guzmán, E. A Cárdenas Uribe. Retención de Sr, I y Tc en resinas extractivas.

QNUC-E4-C Macuilxochitl Mayahua Cotlame, F. Monroy Guzmán M E.A Cárdenas Uribe, N. Nava, R. Carlos González Díaz Caracterización de concretos a base de arcillas para acondicionamiento de desechos radiactivos

QNUC-E5-C A.P.Arriaga, E. Angeles-Camacho, A.L. Meléndez-López, A.Heredia, A.Negrón-Mendoza. Estudio experimental y computacional de la estabilidad de la guanina en interacción con montmorillonita de sodio.

QUÍMICA ORGÁNICA (QORG)

QORG-E1-C Ángel de Jesús Castañeda Ruiz, Gabriela Huelgas, Daniel Chávez, Cecilia Anaya de Parrodi Síntesis de compuestos bifuncionales derivados de la Diamina (11R,12R)-Diamino-9,10-Dihidro-9,10-Etanoantraceno Enatiomericamente

pura y su aplicación en síntesis asimétrica

QORG-E2-C Eltonh Islas Trejo, Concepción Ávila Montiel, Margarita Tlahuexl, Antonio R. Tapia Benavides, Carlos Galán Vidal, Hugo Tlahuext, Armando Ariza Castolo Síntesis de pseudopéptidos y el estudio de su isomerización por RMN

QORG-E3-C Rosa Delia Moncada Martínez, Hiram Hernández López Síntesis de 1,2,3-triazoles de fluoroquinolonas mediante la reacción de cicloadición 1,3-dipolar catalizada por cobre

QORG-E4-C Griselda Sánchez Miranda, Jesús Adrián López, Hiram Hernández López. Síntesis de nuevos derivados de fluoroquinolonas unidos a heterociclos aromáticos

QORG-E5-C Briceño Velázquez Gabriel Felipe, Jesús Adrián López, Hiram Hernández López. Adición de grupos urea la difluoroquinolona mediante el uso de síntesis de wholer

QORG-E6-C Cecilia Mitzue González Zamora, Jacqueline Nevares Barrera, Samantha Shardei Rodríguez Ledesma, Cristian Giovanni Arroyo Chavero, Janette Marisol Pineda Girón, María Isabel García-Ventura, Eduardo González Zamora, Braulio Rodríguez Molina, Ángel Zamudio Medina* Síntesis de nuevos fosfatos benzimidazol bajo una reacción tricompente

QORG-E7-C Vivian Álvarez Islas, José Gustavo Ávila Zarra-ga Síntesis y estudio teórico de nuevos derivados de Benz[c]acridina como posibles intercalantes de ADN

QORG-E8-C Salma Padilla-Monroy, Rodolfo Martínez-Villasana, Sandra Cortez-Maya, Luis D. Pedro-Hernández, Ulises Organista-Mateos, Marcos Martínez-García. Síntesis de Porfirin-PAMAM Dendrimeros

QORG-E9-C María Elvia González Ramón. Nancy Romero Ceronio. Separación por el Método de Capa Fina de Cafeína con Paracetamol elbuprofeno.

QORG-E10-C Tejeda Aguayo Lakshmi Sabari; María Isabel Monreal Leyva; Ignacio A. Rivero Espejel* Síntesis de analogos de diimidazol como precursores para sensores de tipo bodipy

QORG-E11-C Adabelia Tapia Pineda, Carlos Pérez Arrieta, Carolina Silva Cuevas, Jesús Armando Luján Montelongo* Formic Acid as a Green Hydrogen Donor: Disulfides and Thio-sulfonates from Alkyl Sulfinates

QORG-E12-C Carlos Pérez Arrieta, Carolina Silva Cuevas, Jesús Armando Luján Montelongo* 2-Propanol Catalyzed Synthesis of Sulfonyl Bromides from Thiols

QORG-E13-C Fernando Adrián Pérez-Páez, Rodolfo Martínez-Villasana, Sandra Cortez-Maya, Luis D. Pedro-Hernández, Ulises Organista-Mateos, Marcos Martínez-García Síntesis de bendamustina

QORG-E14-C Lydia Guadalupe Méndez de los Santos, Leticia Barajas Bermúdez, Catalina María Pérez Berumen, Aidé Sáenz Galindo Síntesis de Paal-Knorr asistida por ultrasonido, obtención de pirroles 1,2,5-trisustituídos

QORG-E15-C Alam Yair Hidalgo de los Santos, Dra. Nancy Romero Ceronio, Carlos Ernesto Lobato García, Jorge Arturo

Hernández López. José Antonio Ramírez Guzmán Síntesis de Nitro Benzoatos de Isoamilo

QORG-E16-C Carlos Ernesto Reyes Escobedo, Susana Rojas Lima, Heraclio López Ruíz. Síntesis de ureas y tioureas derivadas de 2-arilbenzoxazoles y su aplicación como organocatalizadores en reacciones de tipo Friedel Crafts

QORG-E17-C Martínez Cruz Ivonne Karina, Ángeles Beltrán Deyanira, Negrón Silva Guillermo E., Lomas Romero Leticia. Actividad catalítica de CuO, hidrotalcita calcinada (HTc) Cu/Al y HTc Cu/Mg/Al en la síntesis de 1,2,3- triazoles 1,4-disustituídos.

QORG-E18-C José Roberto Villagómez Ibarra, Clara Susana Martínez-Polo, Yanelly Tolentino Zongua, Cesar Abelardo González-Ramírez, J. Jesús Martín Torres Valencia, Heraclio López-Ruiz Reacciones tendientes a la síntesis de heterociclos β -lactámicos

QORG-E19-C Castañón Román Juan Carlos, García Ortiz Uziel, Gómez García Jorge Omar Síntesis y evaluación de la reactividad del sistema (imidazo-[1,2- α]-pirimidin-3-il)-2-oxoacetato de etilo

QORG-E20-C Zulin Mayrelin Ramos Pérez, Rodríguez Macip Emily, Campos Aldrete María Elena, Gómez García Jorge Omar Síntesis de derivados de 3-benzoilimidazo[1,2-a]pirimidina

QORG-E21-C Uziel Ortiz García, Campos Aldrete María Elena, Gómez García Jorge Omar Síntesis regioselectiva de 3(2-cloroacetil)imidazo[1,2- α]piridinas y evaluación de su reactividad

QUÍMICA ORGANOMETÁLICA (QOME)

QOME-E1-C Sandra Eslava De Jesús, Elizabeth Gómez Síntesis y análisis estructural de compuestos de estaño (IV) derivados de ligantes que contienen piridoxal

QOME-E2-C Ariyael Hernández Gerónimo, Dra. Gloria Sánchez Cabrera, Dra. María Guadalupe Hernández Cruz, Dr. Francisco J. Zuno Cruz Síntesis, Caracterización y Estudio de Reactividad de Líquidos Iónicos Derivados de Metilimidazol para la Obtención de Carbenos N-Heterocíclicos de Metales de Transición

QOME-E3-C Miguel Angel Castillo M., Verónica Salazar P., Daniel Mendoza E., Simplicio González M., Arian Espinosa R., Karina Alemán A., Esteban Rueda S., Rosa A. Vázquez G. y José C. Alvarado M. Compuestos organometalicos de Rh e Ir con ligantes del tipo heteroescorpionato

QOME-E4-C Barrueta Morales, Horacio Marcelo; Rivera Martínez, María Guillermina. Efecto del disolvente en la reacción de hidrosililación de una cetona α , β -insaturada con catalizadores organometálicos de rodio (I) con carbenos N-Heterocíclicos y trifenilfosfina como ligantes

QUÍMICA SUPRAMOLECULAR (QSMML)

QSMML-E1-C Marcos Martínez Ortega, Gustavo Adolfo Zela-da Guillén, Martha Verónica Escárcega Bobadilla Novel Pyrogallol-Salphen Derivatives as Building Blocks in Supramolecular Chemistry

QSML-E2-C **María Karina Salomón Flores**, Teresa Torres Blancas, Alejandro Dorazco González Quimiodetección Selectiva de Yoduro en Agua Basada en una Porfirina Tetra-catiónica Luminiscente

QSML-E3-C **Magali Lucero Álvarez Hernández**, Iván Jonathan Bazany Rodríguez, Alejandro Dorazco González* Sensor Colorimétrico para la Detección de Malato y Derivados Dicarboxílicos del Ciclo de Krebs basado en un Complejo de Naranja de Xilenol con Zinc(II).

QSML-E4-C **Eduardo Plata Vargas**, Alejandro Dorazco González Detección Selectiva de Glutatión y Homocisteína por un Desplazamiento de Fluoróforo Basada en un Receptor de Cu(II) con Piridin-2,6-dicarboxamida

QSML-E5-C **Luis A. Turcio García**, Marcos Flores Álamo, L. Guillermo Moreno Alcántar, Hugo Torrens Miquel Interacciones supramoleculares en derivados de oro(I) con polifluorotolatos

QSML-E6-C **Fernando López Oscar**, Vergara Arenas Blanca Ivonne, Morales Serna José Antonio, Lara Víctor Hugo, Lomas Romero Leticia*, Negrón Silva Guillermo Enrique. Uso de α -ciclodextrina en la síntesis selectiva de 1,2,3-triazoles catalizada por un hidróxido doble laminar calcinado (HDLc) Cu/Al

QSML-E7-C **Cinthia Laura Hernández Juárez**, Alejandro Dorazco González Desarrollo de quimiosensores funcionales para especies aniónicas y catiónicas basados en derivados de bisquinolinio. Síntesis y estudios espectroscópicos.

QSML-E8-C **Miguel Ángel Martínez Cruz**, Alberto Rojas Hernández Determinación de las constantes de formación de los complejos de inclusión de Piroxicam con β -ciclodextrina por espectroscopia UV y espectrofluorometría

QUÍMICA SUSTENTABLE / VERDE (QSUS)

QSUS-E1-C Patricia Vega Sánchez, **Jessica Pérez Valdez**, Ana Claudia Lara Cenicerros, Tirso Emmanuel Flores Guía, José Bonilla Cruz Reacción del 9-vinilcarbazol (VK) en Presencia del 2,2,6,6-tetrametil-1-piperidiniloxi (TEMPO) Mediante Microondas

QSUS-E2-C **Diana Patricia Ramírez Ornelas**, Rafael Álvarez Chimal, Manuel Jiménez Estrada Evaluación del método de extracción verde mediante la cuantificación de α -amirina y β -amirina por HPTLC de extractos de diente de león (*Taraxacum officinale*) con d-limoneno.

QSUS-E3-C **Armenta Rivera Handy Berenice**, Meléndez Balbuena Lidia, Muñoz Ávila Susana, Soto López. Ismael, Jiménez Hernández Abraham Capacidad de coordinación del ácido carmínico y sus derivados frente a metales de transición.

QSUS-E4-C **Andrea Karen Vázquez Cabañas**; Armando Martínez González, René Gerardo Escobedo González, Cruz Olivares Julián, Juan Nava Serrano, David Corona Becerril, Miranda Ruvalcaba René Estudio comparativo de la extracción de perezona empleando diferentes fuentes de activación.

QSUS-E5-C **Carlos S. Gaytán Rivera**, Karen C. De la Cruz García, Antonia Martínez Luévanos, Rodolfo Ramos González, Leticia Barajas Bermúdez, Catalina M. Pérez Berumen

Reciclado de Papel en la Era de la Nanotecnología: 2. Hidrólisis Ácida de Celulosa Reciclada para la Obtención de Nanocristales

QSUS-E6-C **Armando Banda Gámez**, Mariano Sifuentes Treviño, Antonia Martínez Luévanos, Leticia Barajas Bermúdez, Aidé Sáenz, Catalina M. Pérez Berumen Reciclado de Papel en la Era de la Nanotecnología: 1. Implementación de un Proceso Robusto de Destintado para la Obtención de Nanocristales de Celulosa

QSUS-E7-C **Armando Martínez González**, Andrea Vázquez Cabañas, René Escobedo González, Javier Pérez Flores, Vladimir Carranza Téllez, David Corona Becerril, René Miranda Ruvalcaba. Fenilborónatos derivados de perezona obtenidos mediante un acercamiento verde

QSUS-E8-C Dra. Nancy Romero Ceronio, **Mariela Alvarado García**. Dr. Luis Fernando Roa de la Fuente Obtención y caracterización de la quinizarina vía química verde

QSUS-E9-C **María Isabel Del Ángel Hernández**, IBQ Saturnino Maya Ramírez, Dr. Julio César Botello Pozos, Q. Lidia Elena Ballesteros Hernández, M. en C. Marina Lucía Morales-Galicia. Resultados de una encuesta: Opinión de los alumnos de un grupo de docencia al experimentar con microescala.

QSUS-E10-C **Mendoza Sánchez Pablo Iván**, Escobedo González René Gerardo, Cruz Olivares Julián, Nava Juan, Corona Becerril David, Miranda Ruvalcaba René Extracción de perezona, de *Acourtia cordata*, empleando fuentes alternas de activación.

QUÍMICA TEÓRICA Y COMPUTACIONAL (QTYC)

QTYC-E1-C **Mariana González Medina**, Fernando D. Prieto Martínez, Oscar Méndez Lucio, Richard A. Houghten, José L. Medina Franco Chemical space of tetrapeptides and cyclic peptides for drug discovery

QTYC-E2-C **Mancilla Díaz, Héctor**; Guzmán de los Ríos, José Luis; Loza Mejía, Marco Antonio Diseño in silico de inhibidores selectivos de la GSK-3 β con actividad quelante para el tratamiento de la enfermedad de Alzheimer

QTYC-E4-C Mark S. Gordon, Juan J. Duchimaza Heredia, **Jorge Luis Galvez Vallejo** Comprehensive analysis in Terms of Molecule-Intrinsic Quasi-Atomic Orbitals. Water clusters and hydrogen bonding.

QTYC-E5-C **López Pérez Jorge Ulises**, Acosta Fernández Rosa del Carmen, Ramos Bernal Sergio, Negrón Mendoza Alicia y Alejandro Heredia. Modelado molecular de la interacción de los codones GCC, GCU y GCT con forsterita simulando un gradiente de temperatura. Un modelo de química prebiótica.

QTYC-E6-C **Acosta Fernández Rosa del Carmen**, López Pérez Jorge Ulises, Ramos Bernal Sergio, Negrón Mendoza Alicia y Heredia Barbera Alejandro Simulación computacional de la síntesis prebiótica de los codones hipotéticos primitivos GCU, GCC y GCT.

PROGRAMA EN EXTENSO DE TRABAJOS PROFESIONALES EN MODALIDAD CARTEL

BIOQUÍMICA (BIOQ)

Viernes 30 de septiembre de 11:00 – 13:00 Hrs.
Polideportivo Carlos Martínez Balmori-UAEH

QBIO-P1-C **Ulises Hernández-Guzmán, Miguel Cuevas Cruz, Juan Pablo Carrillo Montes, Fernando Lazcano Pérez, Barbarín Arreguín-Lozano, Roberto Arreguín-Espinosa**
Purificación y caracterización de péptidos neurotóxicos provenientes del veneno de *Carybdea marsupialis*.

BIOTECNOLOGÍA (BTEC)

Viernes 30 de septiembre de 11:00 – 13:00 Hrs.
Polideportivo Carlos Martínez Balmori-UAEH

BTEC-P2-C **María Guadalupe Yañez Cruz, Rocío Álvarez García, Arturo Cadena Ramírez, Marco Antonio Flores González, Xóchitl Tovar Jiménez y Maricela Villanueva-Ibáñez**
Influencia del método de obtención de un extracto de origen vegetal en la síntesis de nanoestructuras de AgCl/Ag

BTEC-P3-C **Daniela Roa Velázquez, Xóchitl Tovar Jiménez, Yuridia Mercado Flores, Marco Antonio Flores González, Maricela Villanueva Ibáñez**
Síntesis de nanopartículas de plata a partir del filtrado libre de células de *Trichoderma atroviride* obtenido en diferente fase de crecimiento

EDUCACIÓN QUÍMICA (EDUQ)

Viernes 30 de septiembre de 11:00 – 13:00 Hrs.
Polideportivo Carlos Martínez Balmori-UAEH

EDUQ-P1-C **José de la Rosa Canales, Paola Molina Sevilla y Rafael Navarro González**
Práctica: Exposición de una Atmósfera Simulada de Marte a la acción de ondas de choque inducidas por procesos atmosféricos asociados a plasmas calientes.

EDUQ-P2-C **Rafael Navarro-González, Paola Molina Sevilla y José de la Rosa Canales**
Práctica: Detección de material orgánico en suelos por la técnica de Pi-CG-EM, utilizando el protocolo de la misión Vikingo en Marte

EDUQ-P3-C **Ma. Cristina Sánchez Martínez, Consuelo Moreno Bonett, Rebeca Córdova Moreno, Rodolfo Perea Cantero, Marcos Aguilar Venegas y José Luis Sánchez Ríos.**
Evaluación de mapas conceptuales

EDUQ-P4-C **Ma. Cristina Sánchez Martínez, Consuelo Moreno Bonett, Rebeca Córdova Moreno, Rodolfo Perea Cantero, Marcos Aguilar Venegas y José Luis Sánchez Ríos.**
Portafolios como herramienta de auto-evaluación

EDUQ-P5-C **Eduardo García Sánchez, Osbaldo Vite Chávez, José de Jesús Hernández Berúmen, Glenda Mirtala Flores Aguilera, Ileri Aydee Sustaita Torres y Verónica Torres Cosío**
Diseño de un Sistema Multimedia sobre los Fenómenos Naturales para niños Hipoacúsicos

EDUQ-P6-C **Eduardo García Sánchez, José Manuel Cervantes Viramontes, Miguel Ángel Navarrete Sánchez, Roberto Olivera Reyna, Reynel Olivera Reyna y Sahara Araceli Pereyra López**
Diseño de un Sistema Multimedia Interactivo Lúdico de los Estados de la Materia

EDUQ-P7-C **Paola Molina Sevilla, José de la Rosa Canales y Rafael Navarro- González.**
Práctica: Degradación de nutrientes por oxidantes (clorados) presentes en el suelo marciano. Réplica del experimento de liberación marcada "Labeled release" realizado por la misión Vikingo.

EDUQ-P8-C **IA. Dulce Parrales Vargas, Dr. Adolfo Eduardo Obaya Valdivia**
Estudio exploratorio sobre la aplicación del sistema 4mat de estilos de aprendizaje, en la enseñanza de biomoléculas del programa de Química del nivel Medio Superior

EDUQ-P9-C **Guadalupe Iveth Vargas Rodríguez, Yolanda Marina Vargas Rodríguez, Sandra Lorena Zendejas Torres**
Propuesta Didáctica para el Proceso de la Enseñanza y Aprendizaje del tema Rapidez de Reacción Química a Nivel Medio Superior

EDUQ-P10-C **Ramiro Eugenio Domínguez Danache, Bertha Lilia Amenyro Flores, Xóchitl Arévalo Mora**
Métodos simples para determinar la Constante Universal R

EDUQ-P11-C **Perea Cantero Rodolfo Alberto, Barrera Jiménez Ivonne, Rodríguez Salazar Rosa Bertha, Sánchez Martínez María Cristina, Tarín Ramírez Jesús Manuel y Sánchez Ríos José Luis.**
Perfeccionamiento Y Control Del Procedimiento Evaluativo De Los Conocimientos Y Habilidades Adquiridas Por Los Estudiantes En Curso De Bioquímica.

EDUQ-P12-C **Perea Cantero Rodolfo Alberto, Barrera Jiménez Ivonne, Rodríguez Salazar Rosa Bertha, Sánchez Martínez María Cristina, Tarín Ramírez Jesús Manuel y Sánchez Ríos José Luis**
Docencia universitaria en la universidad autónoma metropolitana y los sistemas tutoriales

EDUQ-P13-C **Bertha Lilia Amenyro Flores, Xóchitl Arévalo Mora, Ramiro Domínguez Danache, Alfredo Ortega Hernández**
Enseñanza e Investigación de Productos Naturales: del Siglo XX al XXI

EDUQ-P14-C **Luz María Torres Rodríguez, Antonio Montes Rojas**
Uso de una analogía para facilitar la conversión de potenciales a diferentes electrodos de referencia

EDUCACIÓN QUÍMICA (EDUQ)

Sábado 1° de octubre de 11:00 – 13:00 Hrs.
Polideportivo Carlos Martínez Balmori-UAEH

EDUQ-P15-C **Olguín González María del Rosario, Obaya Valdivia Adolfo E.**
Relación estructura-propiedad de algunos grupos funcionales a través del desarrollo de habilidades de pensamiento

EDUQ-P16-C **Ana María Hernández Sanabria, Adolfo Eduar-**

do Obaya Valdivia Desarrollo de habilidades de pensamiento científico a través de la enseñanza de las propiedades periódicas de los elementos químicos.

EDUQ-P17-C Guadalupe Iveth Vargas-Rodríguez, Adolfo Obaya, Juan José Mendoza Flores, René Miranda, Yolanda Marina Vargas-Rodríguez, Raquel Gómez Pliego Estudio potenciométrico de ácido acetil salicílico: cinética de hidrólisis básica

EDUQ-P18-C Jacqueline Suárez Piña, Adolfo Obaya, José Luis Arias Téllez, Yolanda Marina Vargas-Rodríguez Enseñanza aprendizaje de reacciones orgánicas de óxido-reducción, basada en mapas conceptuales como una alternativa metodológica a nivel bachillerato

EDUQ-P19-C Nancy C Martin-Guaregua y Margarita Viniegra-Ramírez Cómo ha preparado el plan de estudios a nuestros alumnos en carreras relacionadas con la química

EDUQ-P20-C José Francisco Cortés Ruíz Velasco, Irma Irene Bautista Leyva, Angélica Nohelia Guillén Méndez Química verde: una experiencia de intervención en el nivel medio superior

EDUQ-P21-C Lidia Meléndez Balbuena, Susana Muñoz Ávila, Guadalupe López Olivarez, Handy Berenice Armenta Armenta, Ismael Soto López Evolución de las representaciones previas de los estudiantes hacia los conceptos científicos utilizando una secuencia didáctica con actividades POE

EDUQ-P22-C Patricia Cristina Esquivel Ferríño; Gloria Pedroza Cantú, Rosa Elena Mata Martínez, Deyanira Aguirre Flores; Lucía Guadalupe Cantú Cárdenas Comparación entre los factores que influyen en el éxito académico entre dos carreras universitarias en la FCQ.

EDUQ-P23-C Patricia Cristina Esquivel Ferríño; Gloria Pedroza Cantú; Rosa Elena Mata Martínez; Zita Mirthala Huerta Cerda Relación de la autoestima en el éxito escolar en los estudiantes de ingeniería de la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Autónoma de Nuevo León

EDUQ-P24-C Patricia Cristina Esquivel Ferríño, Deyanira Aguirre Flores, Lucía Guadalupe Cantú Cárdenas, Rosa Elena Mata Martínez Determinar la relación existente entre estilos de aprendizaje, rendimiento académico y autoestima en los estudiantes de nuevo ingreso a la carrera de Químico Farmacéutico Biólogo de la Universidad Autónoma de Nuevo León en 2016

EDUQ-P25-C Myrna Teresa Carrillo Chávez, Elizabeth Nieto Calleja, Gisela Hernández Millán, Norma Mónica López Villa La argumentación como estrategia didáctica en el aula escolar

EDUQ-P26-C Vianney González-López y Yamir Bandala Acontecimientos públicos dentro de la evaluación en química

EDUQ-P27-C Abel Sánchez Bejarano, Ramiro Eugenio Domínguez Danache, Marco Antonio Uresti Maldonado y Minerva Estela Téllez Ortiz La importancia de la notación en la enseñanza de Termodinámica

EDUQ-P28-C Nancy Romero Ceronio, José Del Carmen Méndez Moreno, Luis Fernando Roa De La Fuente, Cuahtémoc Alvarado Sánchez, Carlos Ernesto Lobato García Propuesta

de abordaje experimental para la química de grupos funcionales

EDUQ-P29-C Rene Gerardo Escobedo González, Judith García Arrellanes, Ma. Del Pilar Castañeda Arriaga, Juan Manuel Aceves Hernández, Ma. Inés Nicolás Vázquez. Espectroscopia infrarroja a nivel teórico, como técnica para la integración en la enseñanza-aprendizaje.

ELECTROQUÍMICA (ELEQ)

Sábado 1° de octubre de 11:00 – 13:00 Hrs.
Polideportivo Carlos Martínez Balmori-UAEH

ELEQ-P1-C A. Espinoza-Vázquez, F.J. Rodríguez Gómez Evaluación de la mezcla cafeína-nicotina como inhibidor de la corrosión en el acero 1018

ELEQ-P2-C Francisco Javier Rodríguez Gómez, Araceli Espinoza Vázquez, Aldahir Ignacio Dotor Nuñez Evaluación electroquímica de inhibidores de corrosión de origen natural en sistemas salinos en bronce

ELEQ-P3-C Yuriana Pérez Ruiz, César Luna Ortega, Alia Méndez Albores, Adrián Apolinar Hernández Santiago, Alejandro Medel Reyes, Miguel Ángel González Fuentes, Erika Méndez Albores Transformación y remoción electroquímica del dibenzotiofeno y sus derivados alquilados en mezclas CH₃CN/H₂O sobre ánodos dimensionalmente estables y carbono

ELEQ-P4-C Griselda G. Mateos, Federico Castañeda Zaldívar, René Antaño López, Julieta Torres González Obtención y caracterización de películas poliméricas sobre aluminio 1100 anodizado

ELEQ-P5-C Noemí Roque de la O, Jorge Iván Aldana-González, Silvia Corona-Avendaño, Gerardo Vázquez-Huerta Análisis Electroquímico de la Reacción de Oxidación de Metanol sobre NPs de Pt/C y Au@Pt/C

FISICOQUÍMICA (FISQ)

Sábado 1° de octubre de 11:00 – 13:00 Hrs.
Polideportivo Carlos Martínez Balmori-UAEH

FISQ-P1-C Maricela Hernández García, Ruth Alfaro Cuevas Villanueva, Raúl Cortés Martínez. Evaluación de metales pesados y arsénico en arroyos del Estado de Michoacán

FISQ-P2-C María Eugenia Noble Terán, José-Manuel Cruz, Christophe Coudret, Jean-Claude Micheau, Thomas Buhse Efectos No Lineales en Síntesis Asimétrica: Un Análisis de Modelos Cinéticos Catalíticos para la Discriminación entre Catálisis Monomérica y Dimérica

FISQ-P3-C Godínez, Jonathan. Noriega, Jaime. Espinoza, German. Arcos, José Antonio. Ulloa, Rodrigo. Evaluación de la energía superficial de un sólido de alta energía, mediante la determinación de π_e por el método de Cromatografía Inversa

FISQ-P4-C Orduña Guzmán, Alexander. Lili Galicia, Abril. **Noriega, Jaime.** Arcos, José Antonio. Reyes Trejo, Lino Análisis de la capacidad de Adsorción de Cromo (VI) en semillas de tamarindo residual, a partir de una solución sintética de K₂Cr₂O₇.

QUÍMICA AMBIENTAL (QAMB)

Sábado 1° de octubre de 11:00 – 13:00 Hrs.
Polideportivo Carlos Martínez Balmori-UAEH

QAMB-P1-C **M. C. Juana Silva López**, M. C. Pablo Sánchez Luna, M. C. Carlos Santacruz Olmos, M. C. Juventino Montiel Hernández, M. C. Roberto Becerril Cruz. Análisis químico de las aguas de pozos bajo NOM-127-SSA1-1994 para consumo humano en Xaloztoc, Tlaxcala

QAMB-P2-C **Eduardo Rodríguez de San Miguel Guerrero**, Armando Martínez de la Peña, Josefina de Gyves y Marciniak. Desarrollo de un sensor para la preconcentración y determinación simultánea de Cr(VI) en muestras de agua basado en membranas poliméricas de inclusión

QAMB-P3-C **Minor Pérez Esteban**, Vega Loyola Miriam. Diseño y construcción de estufa ecológica para zonas rurales a partir de materiales de reuso

QUÍMICA ANALÍTICA (QANA)

Viernes 30 de septiembre de 11:00 – 13:00 Hrs.
Polideportivo Carlos Martínez Balmori-UAEH

QANA-P1-C Juan Alberto Hernández Aceves; Silvia Citlalli Gama González; Xochiquetzal González Rodríguez; **Gloria García Ramírez**; José de Jesús García Valdez; Benjamín Valera Orozco. Aplicación de un novedoso sistema de microanálisis potenciométrico en la cuantificación de cloruros en diferentes muestras comerciales

QANA-P2-C **Nancy Karen Nieto López**, José Antonio Rodríguez Ávila, Ma. Elena Páez Hernández, Julián Cruz Borbolla. Evaluación de la reacción de complejamiento Fe(III)-ciprofloxacino en el desarrollo de una metodología de análisis de quinolonas mediante FIA

QANA-P3-C **Lucero Hernández-García**, Manuel Alejandro Hernández-Olivares, Linda Azucena Luna-Ortega, Alberto Rojas-Hernández. Cuantificación de glucosa en sueros de uso farmacéutico

QUÍMICA BIOINORGÁNICA (QBIN)

Viernes 30 de septiembre de 11:00 – 13:00 Hrs.
Polideportivo Carlos Martínez Balmori-UAEH

QBIN-P1-C **Verduzco Ramírez Arturo**, Moreno Esparza Rafael, Ruiz Azuara Lena. Síntesis de Compuestos de Coordinación usando Metales Esenciales con Ligantes Poliamínicos con Actividad Biológica Antitumoral

QUÍMICA DE ALIMENTOS (QALI)

Viernes 30 de septiembre de 11:00 – 13:00 Hrs.
Polideportivo Carlos Martínez Balmori-UAEH

QALI-P1-C **Martínez-Manrique Enrique**, Jiménez-Vera Verónica. Efecto del deterioro de Chía (*Salvia hispanica* L.) sobre su calidad nutrimental

QALI-P2-C **Patricia Minutti López Sierra**, Ofelia Gabriela Meza Márquez y Tzayhrí Guadalupe Gallardo Velázquez. Determinación de parámetros de calidad y compuestos bioactivos en variedades de fresa mexicana

QALI-P3-C **Marcela González Vázquez**, Ofelia Gabriela Meza Márquez y Tzayhrí Guadalupe Gallardo Velázquez. Determinación de taurina y cafeína en bebidas energéticas mediante MIR FTIR y quimiometría

QALI-P4-C **Eduardo Castañeda-Pérez**, Amira Marlene Vela-Cauich, Diana Maylet Hernández-Martínez y Francisco Javier Herrera Rodríguez. Potencial antioxidante del jugo de chaya (*Cnidiosculus chayamansa* Mc Vaugh) en polvo.

QALI-P5-C **Lino Joel Reyes Trejo**, Deivy Yair Cárdenas Cerrón, Benito Reyes Trejo, Diana Guerra Ramírez Y Holber Zuleta Prada. Evaluación de los antioxidantes presentes en la semilla de melón mexicano residual (*Cucumis melo* var. cantaloupe)

QALI-P6-C **Camacho-Morfín Deneb**, Maldonado Bello Monserrat y Morfín-Loyden Lilián. Tamizaje fitoquímico en mimosa (*Acacia saligna*), tejocote (*Crataegus pubescens*), costilla de vaca (*Atriplex nummularia*) y palo dulce (*Eysenhardtia polystachya*) en la época de lluvia, en el Estado de México.

QUÍMICA DE MATERIALES (QMAT)

Sábado 1° de octubre de 11:00 – 13:00 Hrs.
Polideportivo Carlos Martínez Balmori-UAEH

QMAT-P1-C **Margarita Chávez Martínez**, Ma. Cecilia Salcedo Luna, Miguel Ávila Jiménez, Leonardo Hernández Martínez, Hermilo Goñi Cedeño, María de la Luz Soto Téllez. Estudio Mineralógico por Difracción de Rayos-X de la Mina Tizapa, Estado de México

QMAT-P2-C **Margarita Chávez Martínez**, María Cecilia Salcedo Luna, Alan Luna Aguirre, Miguel Ávila Jiménez, Leonardo Hernández Martínez, Hermilo Goñi Cedeño. Síntesis del Pigmento Cerámico Rojo de Venecia

QMAT-P3-C Ricardo Iván Rodríguez Ramírez, **Blanca Ivonne Vergara Arenas**, José Antonio Morales Serna, Leticia Lomas Romero, Deyanira Angeles Beltrán, Guillermo Enrique Negrón Silva. Síntesis de 1,2,3-Triazoles catalizados por hidróxidos dobles laminares (HDLs) Fe/Mg y Ni/Al

QMAT-P4-C Edgar Oswaldo Leyva Cruz, Ana Karina Medina Mendoza, **Deyanira Angeles Beltrán**, Guillermo Enrique Negrón Silva, Leticia Lomas Romero, Víctor Hugo Lara Corona. Síntesis y evaluación catalítica de MCM-41, SBA-15 y SBA-16 ácidos, en la apertura nucleofílica de óxido de estireno con anilina

QUÍMICA DE PRODUCTOS NATURALES (QPNT)

Viernes 30 de septiembre de 11:00 – 13:00 Hrs.
Polideportivo Carlos Martínez Balmori-UAEH

QPNT-P1-C **Karen Giselle Chávez Villarreal**, Edgar Abraham García Zepeda, Verónica M. Rivas Galindo, María del Rayo Camacho Corona. Síntesis y caracterización de Eteres del ácido Meso-Dihidroguaiaerético con potencial actividad antimicobacteriana.

QPNT-P2-C Erick Bernardo Santana-Galeana, Fabiola Escalante-Erosa, Gloria María Molina-Salinas, Luis Manuel Peña-Rodríguez Derivados semisintéticos de triterpenoides tipo oleanano con posible actividad contra cepas MDR y XDR de *Mycobacterium tuberculosis*

QPNT-P3-C Diter Augusto Miranda Sánchez, María de los Ángeles Ramírez Cisneros, María Yolanda Ríos Estudio fitoquímico del extracto hexánico de *Zanthoxylum affine*

QPNT-P4-C Daniela Patrón González, Víctor Gómez Calvario, María Yolanda Ríos Estudio fitoquímico de *Zanthoxylum spp*

QPNT-P5-C Jesús Roberto Figueroa Oficial, Julio C. Hernández Jáuregui, J. Carlos Temich Escribano, J. César Castro Hernández, Fabián de los Santos Ramos, **Dra. Ana Nelly Bautista-Flores**, I.Q. Pedro A. Garrido Hernández Síntesis y caracterización de quitosano a partir de *Penaeus setiferus* mediante hidrólisis alcalina.

QPNT-P6-C Benito Reyes Trejo, Enrique Guizar Nolzaco, Holber Zuleta Prada, Judith De La Cruz Marcial, Diana Guerra Ramírez, Lino Reyes Trejo, Hussein Sánchez Arroyo Actividad larvicida de extractos de *Zanthoxylum clava-herculis* contra *Aedes aegypti* (Mosquito vector del dengue)

QPNT-P7-C Reyna Evelyn Cordero Rivera, Óscar Rodolfo Suárez Castillo, Myriam Meléndez Rodríguez, Maricruz Sánchez Zavala, Pedro Joseph Nathan, Martha Sonia Morales Ríos Uso del dicroísmo circular vibracional (DCV) para asignar la configuración absoluta de metoxifenilacetilésteres quirales

QPNT-P8-C Cristian Alvarado López, Gonzalo Rodolfo Lara Issasi, Blanca Estela Rivero Cruz, María Isabel Aguilar Laurents Identificación y cuantificación por HPLC de diarilheptanoides antiinflamatorios en extractos de *Alnus Acuminata ssp. arguta*. Análisis químico comparativo de corteza y madera

QPNT-P9-C Gonzalo Rodolfo Lara Issasi, María Isabel Aguilar Laurents, Higinio Arzate, Argelia Almaguer Flores, Lia Alioth Hoz Rodríguez, Rodrigo Correa Prado Estudio químico y evaluación de la actividad regenerativa en células periodontales de la especie vegetal medicinal *Sedum oxypetalum Kunth* (Crassulaceae).

QPNT-P10-C Ángel Herrera España, Rubén Marrero Carballo, Gumersindo Mirón López, David Cáceres Castillo, Gonzalo J. Mena Rejón Hacia la modificación de triterpenos pentacíclicos como potenciales agentes anticancerosos

QPNT-P11-C Amanda Rico-Chávez, Eloy Rodríguez-de León, Moustapha Bah. Contribución al estudio químico del extracto metanólico foliar de *Crataegus gracilior Phipps (Rosaceae)*

QPNT-P12-C Eloy Rodríguez-de León, Amanda Rico-Chávez, Belem Malagón-Torres, J. Oscar. C. Jiménez-Halla, Moustapha Bah. Síntesis parcial del carotenoide Zeaxantina a partir de la (3R,3'R,6'R)-Luteína presente en la oleorresina de la flor de cempasúchil (*Tegetes erecta L.*)

QUÍMICA DE POLÍMEROS (QPOL)

Viernes 30 de septiembre de 11:00 – 13:00 Hrs. Polideportivo Carlos Martínez Balmori-UAEH

QPOL-P1-C Jorge Herrera Ordoñez, Roberto Olvera, Gabriela Rocha, Hened Saade, M. Estevez Comportamiento en Solución Acuosa e Interfacial de Mezclas PVA-SDS y PVA-Folato

QUÍMICA INORGÁNICA (QINO)

Viernes 30 de septiembre de 11:00 – 13:00 Hrs. Polideportivo Carlos Martínez Balmori-UAEH

QINO-P1-C Jesús Alberto Álvarez Hernández, Noemí Andrade López, José Guadalupe Alvarado Rodríguez, Simplicio González Montiel, Jorge A. López Síntesis de complejos de PtII derivados de 2-piridin-hidrobenzotiazoles sustituidos

QINO-P2-C Jovana Pérez-Pérez, Miriam de J. Velásquez-Hernández, Aarón Torres-Huerta, Diego Martínez-Otero, Vojtech Jancik Síntesis y caracterización de acetatos de silicio (RO)₂(R'O)Si(OAc) como precursores para la obtención de silanos.

QINO-P3-C María del Carmen Mancilla González, Diego Martínez Otero, Vojtech Jancik. Estudio de las propiedades coordinativas del ligante 4,5-bis(difenil hidroximetil)-1,2,3-triazol con metales de los grupos 1, 2, 4 y 13.

QINO-P4-C Ana Cristina García Álvarez, Diego Martínez Otero, Mónica Moya Cabrera Diversidad estructural de complejos de aluminio anclados con bis(calcofenofosfinoil) diamiduros

QINO-P5-C Azucena Campirán Martínez, Diego Martínez Otero, Mónica Mercedes Moya Cabrera* Síntesis de sistemas homomultimetálicos derivados de bis(calcofenofosfinoil) diamiduros con relevancia en catálisis

QINO-P6-C Luis Ramón Ortega Valdovinos, Diego Martínez Otero, María del Carmen Mancilla González, Miriam de Jesús Velásquez Hernández, Vojtech Jancik Síntesis y caracterización de diacetoxidialcoxilanos y derivados

QINO-P7-C Víctor Augusto Moreno Martínez, Diego Martínez Otero, Vojtech Jancik Aluminosilicatos heterocíclicos moleculares como modelos de superficies modificadas

QINO-P8-C Jesús Durán Hernández, Silvia Elena Castillo Blum Estudio de propiedades ópticas de compuestos de coordinación con iones lantánidos

QINO-P9-C Erika Armenta Jaime, Silvia Elena Castillo Blum Estudio de las propiedades luminiscentes de compuestos de coordinación con iones lantánidos y el ligante 1,2-bis[(1H-bencimidazol-2-1-il)metoxilen]benceno.

QINO-P10-C Q. Claudia Nathalli Gómez Reynoso, Dra. Lena Ruiz Azuara Hidrogenación de iminas en ligantes tipo Salen. Síntesis y caracterización de compuestos de coordinación de cobre con ligantes tipo Salan

QUÍMICA MEDICINAL (QMED)

Viernes 30 de septiembre de 11:00 – 13:00 Hrs.
Polideportivo Carlos Martínez Balmori-UAEH

QMED-P1-C Carlos A. Méndez-Cuesta, Miguel Ángel Herrera-Rueda, Sergio Hidalgo-Figueroa, Hugo Tlahuext, Rosa Moo-Puc, Manuel Chan-Bacab, Emanuel Hernández-Núñez, Oscar Méndez-Lucio, José L. Medina-Franco, Gabriel Navarrete-Vázquez Síntesis, actividad antiparasitaria y simulaciones *in silico* de derivados de bis[4-(1*H*-bencimidazol-2-il)fenoxi]propano.

QMED-P2-C Gelacio Martínez-Gudiño, Nadia A. Pérez-Rojas, Martha S. Morales-Ríos Evaluación *in silico* de oxindoles y quinolinonas como inhibidores de β -secretasa

QMED-P3-C Tonatiuh Benítez-González, Humberto Mendoza-Figueroa, Yolanda Mora-Pérez, Martha S. Morales-Ríos Modelado farmacofórico basado en la estructura de la transcritasa reversa del VIH tipo 1 y análisis docking de un bupirimid

QMED-P4-C Yeshenia Figueroa De Paz; Abel Moreno Camacho; Jorge Serment Guerrero; Lena Ruiz Azuara Estudio de la interacción de compuestos de coordinación quelatos mixtos de cobre (II) con ADN

QMED-P5-C Karen Rodríguez-Villar, Lilián Yépez-Mulia, Olivia Soria-Arteche, Andrés Mendoza-Salgado, Francisco Palacios-Espinosa, Jaime Pérez-Villanueva Síntesis de derivados 2*H*-indazol y su actividad contra *Giardia intestinalis*, *Trichomona vaginalis* y *Entamoeba histolytica*

QMED-P6-C Karen Rodríguez-Villar, Olivia Soria-Arteche, Ma. Teresa Ramírez-Apan, Jaime Pérez-Villanueva Estudio de acoplamiento molecular de dihidropirimidintionas con actividad citotóxica sobre la enzima cinesina Eg5

QMED-P7-C Julia Jimena Falcón Gerónimo, Ma. Concepción Lozada García, Jaime Pérez Villanueva, J. Francisco Palacios, Antonio Nieto Camacho, Ma. Teresa Ramírez Apan, Olivia Soria Arteche Síntesis de benzo[f]indolo-4,9-dionas con actividad antioxidante y citotóxica

QMED-P8-C Juan Emmanuel Reynoso Lara; Héctor Jaime Salgado Zamora; María Elena Campos Aldrete; Jesús Cruz Noli. Síntesis de imidazo[1,2-*a*]piridinas e imidazo[1,2-*a*]pirimidinas sustituidas con el grupo funcional amida. Evaluación *in silico*.

QMED-P9-C Alejandro Hernández Tanguma, Javier Peralta Cruz, Nayeli Deni Flores Saldaña, Erick Desposorio Quezada, Oscar Rodolfo Rodas Suárez Síntesis y evaluación de la capacidad antimicrobiana de β -aminoalcoholes derivados de eugenol

QUÍMICA ORGÁNICA (QORG)

Viernes 30 de septiembre de 11:00 – 13:00 Hrs.
Polideportivo Carlos Martínez Balmori-UAEH

QORG-P1-C José Guadalupe Aguirre-de Paz, Aydeé Fuentes-Benítez, Carlos González-Romero y Davir González-Calderón Síntesis de nuevos análogos de la Rufinamida vía cicloadiciones [3+2] azida-enolato

QORG-P2-C Juan Antonio Rivas-Loaiza, Rocío Huanosto-Vázquez, Heraclio López-Ruiz, Susana Rojas-Lima, Mario A. Gómez Hurtado, Rosa E. del Río, Yliana López, J. Pablo García-Merinos Síntesis de bis(indolil)metanos vía organocatalizadores bifuncionales derivados de urea y tiourea

QORG-P3-C Martha Menes Arzate, Fernando León Cedeño, Tania Segura Moctezuma y René Peralta Síntesis de *O*-Etil Xantatos como agentes de transferencia para polimerización tipo RAFT

QORG-P4-C Adrián Méndez Ochoa, Montserrat Juárez Cruz, Jaime Escalante García Síntesis y resolución de la 2-(*tert*-butil)-3-metil-2,3-dihidroquinazolin-4(1*H*)-ona como precursor en la síntesis enantioselectiva de ácidos 2-aminoclohexancarboxílicos.

QORG-P5-C Roberto Israel Hernández Benítez, Vanessa G. Pelayo González, Francisco Delgado y Joaquín Tamariz* Síntesis Total de los Carbazoles Naturales Clauraila A y 7-Metoxi-*O*-metilmukonal

QORG-P6-C Arturo Coaviche Yoval, Héctor Luna, Ricardo Tovar Miranda, José G. Trujillo Ferrara. Síntesis de la Mezcla Enantiomérica de los Derivados Cis-Hidrogenados 3-(Acetamidometil)-2,3-Dihidrobenzofurano-2-Carboxilato de Etilo

QORG-P7-C Arturo Coaviche Yoval, Héctor Luna, Ricardo Tovar Miranda, José G. Trujillo Ferrara, Cuauhtémoc Pérez Gonzáles. Hidrogenación catalítica de derivados de benzofuranos 3-metilensustituidos

QORG-P8-C Jorge Camacho Ruiz, Armando Ariza Castolo Efectos en las propiedades espectroscópicas de los isotopólogos deuterados del alcohol Cinamoílico

QORG-P9-C Gonzalo Gamboa, Israel Bonilla Landa, Ángela Suárez Rojas, V. Maricela Mastanzo Corona, José Luis Olivares Romero Síntesis asimétrica de ligantes quirales con geometría C2 derivados del *L*-(+)-ácido tartárico

QUÍMICA ORGÁNICA (QORG)

Sábado 1° de octubre de 11:00 – 13:00 Hrs.
Polideportivo Carlos Martínez Balmori-UAEH

QORG-P10-C J. Alfredo Vázquez Martínez, Lynay Santacruz Gutiérrez, **Diego F. Madroñero** Carvajal Uso de aminoácidos en la síntesis de pirroles

QORG-P11-C José Guadalupe Aguirre-De Paz, Mariela Crisell Villarejo-Sáenz, Aydeé Fuentes-Benítez, Davir González-Calderón y Carlos González-Romero Estudio y desarrollo de un nuevo método de obtención de ácidos carboxílicos a partir de α -bromoarilcetonas vía sales de piridonio

QORG-P12-C Cortezano Arellano Omar, Negrón Silva Guillermo Enrique Síntesis Estereoselectiva de Propargilaminas Catalizada por Cu-MCM-41

QORG-P13-C Erick Alfredo Zúñiga-Estrada, Myriam Meléndez-Rodríguez, **Oscar Rodolfo Suárez-Castillo**, Luis Enrique Castelán-Duarte. Determinación de la configuración absoluta de 2-oxazolidinonas con oxindoles quirales mediante

RMN de ¹H.

QORG-P14-C Erika Rocha Del Castillo, Pablo Labra Vázquez, José Norberto Farfán García Síntesis y caracterización de derivados de 17 α -etinilestradiol acoplados a 2,2':6,2''-terpiridinas con posibles aplicaciones en óptica no lineal

QORG-P15-C Francisco Lara-Ochoa, Leticia Sandoval-Minero y Georgina Espinosa-Pérez Un Nuevo Proceso de Síntesis de Fenleutón

QORG-P16-C M.C. Adrián Vázquez Sánchez y Dr. José Gustavo Ávila Zárraga Síntesis y resolución de la 2-(tert-butil)-3-metil-2,3-dihidroquinazolin-4(1H)-ona como precursor en la síntesis enantioselectiva de ácidos 2-aminociclohexancarboxílicos.

QORG-P17-C Carlos Augusto González González, Davir González Calderón, María Paulina Aydeé Gracia Fuentes Benítes, Carlos González Romero, Joaquín Tamariz Mascarua. Síntesis de análogos del carbazol Elíptica.

QORG-P18-C Ricardo García Monroy, Carlos Augusto González González, Davir González Calderón, María Paulina Aydeé Gracia Fuentes Benítes, Carlos González Romero, Joaquín Tamariz Mascarua. El uso de bromuro de tetradecil trimetil amonio como agente alquilante de heterociclos nitrogenados aromáticos

QORG-P19-C Erick Desposorio Quezada, Alejandro Hernández Tanguma, Javier Peralta Cruz Evaluación por RMN de la regioselectividad en la reducción de 6-Nitroquinoxalinas.

QUÍMICA ORGANOMETÁLICA (QOME)

Sábado 1° de octubre de 11:00 – 13:00 Hrs.
Polideportivo Carlos Martínez Balmori-UAEH

QOME-P1-C Erik Gerardo Rojo Gómez, Miguel Francisco Caviedes Téllez, Gloria Sánchez Cabrera, Francisco Javier Zuno Cruz, María del Jesús Rosales Hoz Carbenos *N*-heterocíclicos de plata y cobre a partir de sales cuaternarias de imidazolio simétricas

QOME-P2-C Ana Lilia Carrasco-González, Eugenia Josefina Aldeco-Pérez*, María de Jesús Rosales-Hoza, Marco Antonio Leyva Reactividad de H₂O₃(CO)₁₀ frente a ligantes acetilénicos de estaño y de silicio

QUÍMICA SUPRAMOLECULAR (QSM)

Viernes 30 de septiembre de 11:00 – 13:00 Hrs.
Polideportivo Carlos Martínez Balmori-UAEH

QSM-P1-C Juan Saulo González-González, Oscar Zúñiga-Lemus, Francisco Javier Martínez-Martínez, Nancy Evelyn Magaña-Vergara, Sonia Mendoza-Barraza Síntesis mecanoquímica y caracterización de un cocrystal farmacéutico de teofilina con un fenilén bis-carbamato

QSM-P2-C Rocío Viridiana Velázquez Castillo, Simón Hernández Ortega, Jesús Valdés Martínez* Síntesis de compuestos de coordinación con derivados de terpiridina.

QSM-P3-C Iván Jonathan Bazany Rodríguez y Alejandro Dorazco González Reconocimiento Iónico y Molecular de Especies con Importancia Biológica Utilizando Receptores Fluorescentes Basados en Complejos Dinucleares de Zn (II) y en Piridin-2,6-Dicarboxiamida

QUÍMICA SUSTENTABLE / VERDE (QSUS)

Sábado 1° de octubre de 11:00 – 13:00 Hrs.
Polideportivo Carlos Martínez Balmori-UAEH

QSUS-P1-C Ricardo Alfredo Luna Mora, Francisco Barrera Téllez, Ángeles Torres Reyes, Fernando Ortega Jiménez, **José Guillermo Penieres Carrillo** Sustitución Nucleofílica Aromática (SNAr) bajo el contexto de Química Verde empleando diferentes fuentes de energía

QSUS-P2-C Ricardo Alfredo Luna Mora, Francisco Barrera Téllez, Ángeles Torres Reyes, José Guillermo Penieres Carrillo Síntesis de benzimidazoles 2-sustituidos usando diferentes fuentes alternas de energía

QSUS-P3-C Ricardo Alfredo Luna Mora, Francisco Barrera Téllez, Ángeles Torres Reyes, José Guillermo Penieres Carrillo Síntesis de 5-nitro-1*H*-benzimidazoles y 5-amino-1*H*-benzimidazoles 2-sustituidos con el empleo de diferentes fuentes alternas de energía

QSUS-P4-C Miriam de J. Velásquez-Hernández, Aarón Torres-Huerta, Uvaldo Hernández-Balderas, Diego Martínez-Otero, Alejandra Núñez-Pineda, Vojtech Jancik Desarrollo Sustentable de Compuestos Híbridos Tipo Organosilicato Aplicados en la Conversión Organocatalítica de CO₂

QSUS-P5-C Amira Jalil Fragoso Medina, María Olivia Noguez Córdova, Gabriel Arturo Arroyo Razo, Francisco Javier Pérez Flores, Vladimir Carranza Tellez, René Miranda Ruvalcaba Acercamiento verde para producir diindolilmetanos mediante triboquímica.

QSUS-P6-C Judith García Arellanes, María del Pilar Castañeda Arriaga, René Miranda Rubalcava, María Olivia Noguez Córdova, Gabriel Arturo Arroyo Razo Relevancia de la planeación experimental para transitar de la Química Orgánica Clásica a la Química Orgánica Verde I (Síntesis de una Hidantoína empleando energía alterna) PAPIME PE203916.

QSUS-P7-C Ángel Reyes González, Judith García Arellanes, María del Pilar Castañeda Arriaga, Bernardo Francisco Torres, René Miranda Ruvalcaba, María Olivia Noguez Córdova, **Gabriel Arturo Arroyo Razo** Transformación De La Enseñanza Experimental de la Química Orgánica Clásica Hacia La Química Orgánica Verde (Nitraciones Verdes en Anillos Bencénicos) PAPIME PE203916.

QSUS-P8-C Bernardo Francisco Torres, María del Pilar Castañeda Arriaga, Judith García Arellanes, María Olivia Noguez Córdova, Inés Nicolás Vázquez, Gabriel A. Arroyo Razo, René Miranda Ruvalcaba Evaluación Ecológica: Un Criterio Idóneo En La Experimentación De Química Orgánica. (Una Vía Para Contribuir Al Desarrollo Sostenible Implementado En La UNAM-FESC) PAPIME PE 203916

QSUS-P9-C **María del Pilar Castañeda Arriaga**, Judith García Arellanes, Bernardo Francisco Torres, René Miranda Rivalcaba, María Olivia Noguez Córdova, Gabriel Arturo Arroyo Razo Transformación de la Enseñanza Experimental Hacia la Química Orgánica Verde (Obtención Verde de Ácido Cinámico con un Enfoque a la Química Verde, implementada en la FESC-UNAM) PAPIIME PE203916

QSUS-P10-C **M. en C. Imelda Velázquez Montes**, Jiménez Zárate Allison, Crespo Estrella Judith Itzel, Rosales Velázquez César Alexis Obtención de cloruro férrico a partir de la recuperación de residuos de laboratorio

QUÍMICA TEÓRICA Y COMPUTACIONAL (QTyC)

Sábado 1° de octubre de 11:00 – 13:00 Hrs.

Polideportivo Carlos Martínez Balmori-UAEH

QTyC-P1-C **Nelson Flores Gallegos**, Erick Jorge Roberto Guerrero Muñoz, Jorge Alberto Ochoa Rodríguez Aplicación de la energía y temperatura informacional en espacio de posiciones en sistemas atómicos

QTyC-P2-C **Nelson Flores Gallegos**, Erick Jorge Roberto Guerrero Muñoz, Jorge Alberto Ochoa Rodríguez Caracterización de un proceso químico sencillo mediante la temperatura informacional

QTyC-P3-C **Erick Jorge Roberto Guerrero Muñoz**, Nelson Flores Gallegos, Jorge Alberto Ochoa Rodríguez Implementación y desarrollo de entropías informacionales no extensivas en sistemas químicos

QTyC-P4-C **Flor Pilar Pineda García**, Hugo Hernández Fragoso, Juan Carlos Ramírez García, Blanca Martha Cabrera Vivas Estudio teórico del mecanismo de activación del profármaco Dacarbazina

QTyC-P6-C **M.C. Adrián Vázquez Sánchez** y Dr. José Gustavo Ávila Zárraga Estudio experimental-teórico sobre reacciones de eliminación en alcoholes ciclobutil sustituidos

PROGRAMA EN EXTENSO DE TRABAJOS PROFESIONALES EN MODALIDAD ORAL

BIOQUÍMICA (BIOQ)

viernes 30 de septiembre 13:00 a 15 Horas
Salón 6 de la Capilla-(Edificio A) UAEH

Moderan: Miguel Cuevas Cruz y Ana Luisa Alonso Sáenz

QBIO-P1-O Miguel Cuevas Cruz, Karen Helena Díaz de la vega Castañeda, Ivette Beatriz Tiburcio Domínguez, Ulises Hernández Guzmán, Abel Santamaría del Ángel, Ana Laura Colín González, Sergio Agustín Román González, Roberto Alejandro Arreguín Espinosa de los Monteros Aislamiento, purificación y estudio de los efectos neurotóxicos de Pc-1sPLA2 presente en el veneno de *Palythoa caribaeorum*

BIOTECNOLOGÍA (BTEC)

sábado 1° de octubre, de 13:00 a 15 Horas
Salón 3 de la Capilla-(Edificio A) UAEH

Moderan: María Antonieta Fernández Herrera y Gloria Elizalde Mendiola

BTEC-P1-O Ing. Juan Alberto Flores Ahuactzin, Dra. Claudia Irene Calvario Rivera, Dr. José Roberto Villagómez Ibarra, Q. Floriam Olivia López Hernández Caracterización de *Flourensia resinosa*, una alternativa para la producción de biodiesel en México.

CATÁLISIS (CATL)

sábado 1° de octubre, de 13:00 a 15 Horas,
Salón 7 de la Capilla-(Edificio A) UAEH

Moderan: Juan Saulo González González y Macaria Hernández Chávez

CATL-P1-O Juan Pablo Camarena Díaz, Miguel P. Parra Hake, Douglas B. Grotjahn, Arnold Rheingold, Jesús Pérez Torrente, Vincenzo Passareli, Luis A. Oro, Valentín Miranda Soto Complejos Organometálicos con Ligandos Triazenuro Funcionalizados con Imidazoles: Síntesis, Estructura y Actividad Catalítica

CATL-P2-O Jorge Fernando Ramírez Solís, Rogelio Cuevas García, José Roberto Contreras Bárbara, Iván Puente Lee, **Macaria Hernández Chávez** Síntesis, caracterización y prueba de catalizadores másicos NiMo para HDS de 4,6-DMDBT

CATL-P3-O Gloria Mariana Ramos-Mayboca Sandra Mónica González-Martínez, **Dr. David Octavio Corona Martínez*** Ruptura de un triéster de fosfato modelo de Paraoxon mediante una Catálisis Ácido-Base con guanidina

EDUCACIÓN QUÍMICA (EDUQ)

jueves 29 de septiembre de 13 a 15 horas,
Salón 1 de la Capilla-(Edificio A) UAEH

Moderan: Guillermo Garzón G. y Araceli Florido S.

EDUQ-P1-O Araceli Florido Segoviano y Ma. Consuelo Valenzuela Arellano Una App-juego sobre la Nomenclatura de Compuestos Orgánicos

EDUQ-P2-O Javier Arellano Gil; Ana Laura Pérez Martínez; **Rogelio Soto Ayala** Estrategia para el aprendizaje significativo de la Química en las carreras de Ingeniería en Ciencias de la Tierra, mediante teoría, aplicaciones y casos prácticos, en la Facultad de Ingeniería de la UNAM (Proyecto PAPIME PE103116)

EDUQ-P3-O Aurora Ramos Mejía y **Joaquín Palacios Alquira** La evaluación formativa y sumativa de la bit/Ecora en el Laboratorio Unificado de Físicoquímica

EDUQ-P4-O Elvira Santos Santos, Eva Florencia Lejarazo Gómez, Sara Suárez Torres. Optimización de Experimentos en Química Orgánica. Máxima Eficiencia Mínimo Impacto Ambiental: Hidrólisis de Nitrilos.

EDUQ-P5-O Guillermo Garzón G. Rosemary Ochoa B. Luis Alfredo López L. Evaluación de la Verdosidad de la Síntesis del Complejo Cobre-Dimetilsulfóxido a Escala Micro Empleando la Métrica Estrella Verde

EDUCACIÓN QUÍMICA (EDUQ)

viernes 30 de septiembre, de 13:00 a 15 Horas,
Salón 1 de la Capilla-(Edificio A) UAEH

Moderan: Clara Alvarado Zamorano y Luis Romeo Guillén Palacios

EDUQ-P6-O Tomás Eduardo Chávez Miyachi, **Luis Romeo Guillén Palacio**, Sara Betsabé Morales Luna Uso de Tecnologías de Información y Comunicación en la Enseñanza de Cursos de Físicoquímica: Combinando Modalidades de Enseñanza Tradicional a Distancia y Aula Invertida

EDUQ-P7-O Margarita Flores Zepeda, **Zaira Vargas Solano** Uso de cartas descriptivas para la enseñanza de modelos atómicos a nivel bachillerato

EDUQ-P8-O Eva Florencia Lejarazo, Gómez, Elvira Santos Santos, Sara Suárez Torres, Brenda Gabriela Velázquez Narváez. Efecto de la base en la Síntesis de diferentes Benzamidas de varios Aminoácidos. Experimentos con máxima eficiencia y mínimo Impacto Ambiental. Química Orgánica (IV)

EDUQ-P9-O José Luis Camacho G., Alejandra López C. y Clara Alvarado Z. Vinculando las Matemáticas y la Química: Tres casos

EDUQ-P10-O Clara Alvarado Z. y Ana María Sosa Impartiendo la Química ácido-base en un plantel de bachillerato de la UNAM

EDUQ-P11-O Rufino Trinidad Velasco, Flor de María Reyes Cárdenas El conocimiento pedagógico de profesores de química del nivel medio superior

EDUCACIÓN QUÍMICA (EDUQ)

viernes 30 de septiembre De 13:00 a 15 Horas, Salón 2 de la Capilla-(Edificio A) UAEH

Moderan: Eufrosina Alba Gutiérrez Rodríguez y Flor de María Reyes Cárdenas

EDUQ-P12-O Patricia Elizalde Galván, Fernando León Cedeño, Martha Menes Arzate, José M. Méndez Stivalet y Gloria Pérez Cendejas XXV Olimpiada Nacional de Química: identificación de los analgésicos más utilizados en México, por medio de reacciones de identificación y de la cromatografía en capa fina.

EDUQ-P13-O Flor de María Reyes Cárdenas. Julieta Salcedo Velasco. Mercedes Llano Lomas. Elizabeth Nieto Calleja. Kira Padilla Martínez Análisis de la presencia de actividades que favorecen el desarrollo de habilidades científicas en guiones experimentales para el Laboratorio de Química General

EDUQ-P14-O Gisela Hernández Millán, Myrna Teresa Carrillo Chávez Pesar para contar

EDUQ-P16-O Eufrosina Alba Gutiérrez Rodríguez, Miryam Mejía Barrón La Manteleta: Jarra del buen beber, un material didáctico para orientar a la población estudiantil sobre el consumo adecuado de bebidas.

EDUQ-P17-O Celia Sánchez Mendoza, Gisela Hernández Millán Enseñanza de ácidos y bases

EDUQ-P19-O Jesús Antonio Jáuregui Jáuregui, María Esther Rodríguez Ramírez Planeación de Actividades para la Promoción de Competencias en un Curso de Laboratorio de Químico

EDUCACIÓN QUÍMICA (EDUQ)

sábado 1° de octubre, de 13:00 a 15 Horas, Salón 6 de la Capilla-(Edificio A) UAEH

Moderan: Catalina Carmona T. y Sigfrido Escalante

EDUQ-P15-O Elizabeth Nieto Calleja, Myrna Carrillo Chávez, Gisela Hernández Millán, Norma Mónica López Villa La Modelización, estrategia en cursos de formación docente

EDUQ-P18-O Sigfrido Escalante Tovar, Armando Marín Becerra La evaluación en Química Inorgánica. ¿Cómo evaluamos y cómo nos evaluamos?

EDUQ-P20-O Catalina Carmona Téllez ¡Arma tu menú saludable! Proyecto PAPIME PE203215

EDUQ-P21-O Antonio Valiente Barderas Nuevos paradigmas en Ingeniería Química.

EDUQ-P22-O Orlando Martínez Zapata Cambios en la enseñanza de la química en la Escuela Nacional de Conservación, Restauración y Museografía

EDUQ-P23-O Alan Javier Pérez Vázquez Reflexión de cómo se han integrado las Tecnologías de la Información y Comunicación (TIC) al contexto educativo

EDUCACIÓN QUÍMICA (EDUQ)

sábado 1° de octubre, de 13:00 a 15 Horas, Salón 2 de la Capilla-(Edificio A) UAEH

Moderan: Edith Hernández Vázquez y José de Jesús García Valdés

EDUQ-P24-O Nancy Romero Ceronio, Alina Trinidad López Martínez, Luis Fernando Roa de la Fuente, Cuauhtémoc Alvarado Sánchez, Carlos Ernesto Lobato García. Diseño de Experiencias en la Introducción a la Química Orgánica Experimental

EDUQ-P28-O María Angélica Estrada Trejo, Margarita Flores Zepeda. Estrategia didáctica para la enseñanza de biomoléculas

EDUQ-P25-O Gloria García Ramírez, Víctor Martínez de León, Samara Arenas Rojas, Benjamín Valera Orozco, José de Jesús García Valdés Estudio potenciométrico y conductimétrico de las etapas en la determinación de ácido acetilsalicílico mediante microvaloraciones automatizada

EDUQ-P26-O Edith Hernández Vázquez Arte, didáctica y evaluación: tres enfoques de la educación química desde la óptica normalista.

EDUQ-P27-O Yolanda Marina Vargas-Rodríguez, Mayra Guadalupe Pérez-Rivero, Adolfo Obaya Estrategia didáctica basada en situaciones reales para la enseñanza y aprendizaje de grupos funcionales

ELECTROQUÍMICA (ELEQ)

viernes 30 de septiembre, de 13:00 a 15 Horas, Salón 7 de la Capilla-(Edificio A) UAEH

Moderan: Fidel Hernández Pérez, Araceli Espinoza Vázquez

ELEQ-P1-O A. Espinoza-Vázquez, F.J. Rodríguez Gómez Evaluación electroquímica del Ácido linoleico como inhibidor de la corrosión en el acero API 5L X70

ELEQ-P2-O Francisco Javier Rodríguez Gómez, Araceli Espinoza Vázquez, Liliana Rodríguez Caceiros Aloe Vera como Inhibidor de Corrosión del Acero al Carbono en Soluciones Salino-Acéticas

ELEQ-P3-O A. Montes-Rojas, M. Flor-Pelayo, L. M. Torres-Rodríguez, N. B. Jiménez Chaves B. Yañez Soto Caracterización de membranas modificadas con impregnaciones electroquímicas de PANi de diferente carácter redox

ELEQ-P4-O Hugo Armando Mosqueda Altamirano Litio ion capacitor. Nuevo híbrido entre un capacitor electroquímico y una batería de litio

ELEQ-P5-O Juan Francisco Ramírez-Martínez, Alejandra Vega-Escamilla, Luz María Torres-Rodríguez Determinación

de la constante de asociación del complejo de capsaicina con β -ciclodextrina basada en su cinética de electrooxidación seguida por espectroscopía de UV-vis

ELEQ-P6-O Fabricio Espejel Ayala, René Antaño López y **Fidel Hernández Pérez**, Comportamiento electroquímico de V para estudiar su posible recuperación a partir de un catalizador gastado.

FISICOQUÍMICA (FISQ)

jueves 29 de septiembre de 13 a15 hora,
Salón 4 de la Capilla-(Edificio A) UAEH

Moderan: Alcione García González, Manuel Eusebio Medina López

FISQ-P1-O José Alfonso Balderas Rodríguez; **Alcione García González**; Refugio Bernardo García Reyes Y Luis Humberto Álvarez Valancia Selectividad de nanopartículas de ZnO en la incorporación a membranas modelo

QUÍMICA AMBIENTAL (QAMB)

jueves 29 de septiembre de13 a15 horas,
Salón 5 de la Capilla-(Edificio A) UAEH

Moderan: Gema Luz Andraca Ayala, Ángel Ramiro Trejo Irigoyen

QAMB-P1-O Hernández-Nagay D.P., Mendoza-Trejo A., Arellano- Rivera J., **Andraca-Ayala G.L.**, Montero-Martínez G Caracterización de material orgánico soluble en agua de lluvia en la Ciudad de México por cromatografía de líquidos de alta resolución

QAMB-P2-O **Luis Enrique Mirón Pérez**, Margarita Teutli León, Martha Patricia González Araoz, Andrés Armando Sánchez Hernández Valoración toxicológica de ceniza volcánica

QAMB-P3-O **Guillermo Pérez Quintero**, Reyna Roldan Armas, Norma Ruth López-Santiago y Margarita Eugenia Gutiérrez Ruiz Aplicación del muestreo en la biogeoquímica ambiental y su aprobación por parte de autoridades federales

QAMB-P4-O Dr. Manuel Barcelo Quintal, M en C. Reyna Beatriz Rendón Osorio, M en C. **Ángel Ramiro Trejo Irigoyen** Estudio cinético de la hidrólisis del ($\alpha+\beta$:2+1) Endosulfán en medio acuoso a diferentes pH's, seguida por espectroscopia UV-Vis.

QAMB-P5-O **Juan Serrano Gómez**, María Fernanda Benítez Miranda, Hilario López González. Separación de Cr(VI) de soluciones acuosas a través de su adsorción en semilla de aguacate.

QUÍMICA AMBIENTAL (QAMB)

viernes 30 de septiembre de 13 a 15 horas,
Salón 5 de la Capilla-(Edificio A) UAEH

Moderan: Damaris L. Arévalo R. y Jorge Del Real O.

QAMB-P6-O Nahum Andrés Medellín-Castillo, **Sergio A. Cruz-Briano**, Sergio Mendoza Juárez, Diana Julieta Sánchez-Soriano, Roberto Leyva-Ramos, Arturo Torres Dosal, Candy Carranza Álvarez, María Selene Berber- Mendoza. Uso de carbonizados de hueso de peces pleco para la remoción de fluoruros de soluciones acuosas

QAMB-P7-O **Damaris Lizbeth Arevalo Rangel**, Ma. Catalina Alfaro de la Torre y Héctor Hernández Mendoza Moluscos de agua dulce como monitores de contaminación de elementos tóxicos en ríos

QAMB-P8-O **Irma Valenzuela Sánchez** y Emanuel Hernández Núñez Determinación de retardantes de llama bromados en sedimentos de las lagunas costeras del estado de Yucatán, México

QUÍMICA ANALÍTICA (QANA)

jueves 29 de septiembre, 13:00 a 15 Horas,
Salón 7 de la Capilla-(Edificio A) UAEH

Moderan: Fabiola Monroy G., Edgar González L.

QANA-P1-O **Elia Méndez Vargas**, Gustavo A. Zelada-Guillén, Martha V. Escárcega-Bobadilla pH-sensing platforms based on stim li-responsive hybrid nanomaterials

QANA-P2-O **M. en C. Lidia González Hernández**, Q.F.B Sandra Paola Colmenero Martínez, Q. José Ismael Montelongo Hernández, I.F. María de la Luz Vera Yépez y Q.B.P. María Teresa Ortuño Arzate Implementación y Validación de una Metodología para la Cuantificación de Alquilfenoles y sus Etoxilados en Cuero por Cromatografía de Gases Acoplado a Espectrometría de Masas

QANA-P3-O **Edgar González López**, Carlos Andrés Galán Vidal, José Antonio Rodríguez Ávila, Luis Humberto Mendoza Huizar, María Elena Páez Hernández. Simulación de respuesta de biosensores multienzimáticos para el análisis multiparamétrico con un solo dispositivo

QUÍMICA BIOINORGÁNICA (QBIN)

viernes 30 de septiembre, de 13:00 a 15 Horas, Salón 6 de la Capilla-(Edificio A) UAEH

Moderan: Miguel Cuevas C., Ana Luisa Alonso S.

QBIN-P1-O **José Miguel Galván Hidalgo**, Teresa Ramírez-Apan, Simón Hernández-Ortega, Elizabeth Gómez Actividad Citotóxica y Metabolismo In silico de Complejos Diorganostano (IV) Estéricamente Impedidos Derivados de Piridoxal.

QBIN-P2-O **Alonso Sáenz Ana Luisa**, Ruiz Azuara Lena. Estudio de la reactividad de compuestos mixtos de cobre(II) casiopeínas® frente a especies reductoras y su participación en la generación de especies reactivas de oxígeno (ERO)

QUÍMICA DE ALIMENTOS (QALI)

sábado 1° de octubre, de 13:00 a 15 Horas, Salón 3 de la Capilla-(Edificio A) UAEH

Moderan: María Antonieta Fernández H. y Gloria Elizalde M.

QALI-P1-O Gloria Elizalde, Rosa María García, Jesús Mejía Elaboración de extruidos a base de fruta deshidratada y evaluación de su contenido nutrimental

QALI-P2-O María Gloria Cornelio Moreno, Rosa María García Martínez, Nelio Pastor Gómez Caracterización fisicoquímica y fitoquímica de la semilla de uva red globo

QALI-P3-O Hiram Fernando Ramírez Cahero, María De Los Ángeles Valdivia López Efecto de la radiación gamma sobre macro y microcomponentes de los alimentos

QUÍMICA DE MATERIALES (QMAT)

jueves 29 de septiembre, 13:00 a 15 Horas, Salón 3 de la Capilla-(Edificio A) UAEH

Moderan: Juan Edgar Carrera Crespo y Mariana Flores-Jarillo

QMAT-P1-O Mariana Flores-Jarillo, Alejandro Álvarez-Hernández, Rosa Ángeles Vázquez-García, Eduardo Arias, Ivana Moggio, José Román Torres Superfluorescencia en 2-aril-6-arilnetinilen-indoles

QMAT-P2-O María Luz Carrera Jota, Ernesto Rivera Becerril, Margarita García Hernández Obtención y funcionalización de materiales nanoestructurados de $TiO_2@SiO_2$

QMAT-P3-O J. E. Carrera Crespo, Ignacio González Estrategias emergentes para incrementar el desempeño fotoelectroquímico de nanotubos de TiO_2 utilizando luz visible

QMAT-P4-O Osnat Zapata Arteaga, Rosa Ángeles Vázquez García, Karina Alemán Ayala, José Luis Maldonado, Adrián Espinosa Roa, Mario Alejandro Rodríguez Rivera, Esteban Rueda Soriano. Evaluación químico-óptica de compuestos de tipo fenilvinilidenos con diferentes sustituyentes para su uso en celdas

QMAT-P5-O Oscar Lira, Martín Caudillo, Eulalia Ramírez Oliva, Cristina López Puga, Antonio Villegas, Juan Morales, y **Jorge Cervantes** Síntesis y Aplicación de Oligosiloxanos obtenidos por Trimetilsililación de Silicatos

QUÍMICA DE MATERIALES (QMAT)

sábado 1° de octubre, 13:00 a 15 Horas, Salón 4 de la Capilla-(Edificio A) UAEH

Moderan: Orlando Martínez Z. y Ricardo Acosta O.

QMAT-P6-O Jimmy A. Morales Morales Síntesis de nanopulvos de óxidos de hierro por el método de precipitación controlada

QMAT-P7-O I.Q.P. Itzel Guadalupe López Álvarez, Dr. Guillermo Negrón Silva, Dra. Deyanira Ángeles Beltrán, Dra. Leticia Lomas Romero Hidrotalcita Cu/Al calcinada como

catalizador en la obtención de Triazol-Dihidropirimidinona (T-DHPM)

QUÍMICA DE POLÍMEROS (QPOL)

sábado 1° de octubre, 13:00 a 15 Horas, Salón 4 de la Capilla-(Edificio A) UAEH

Moderan: Orlando Martínez Z. y Ricardo Acosta O.

QPOL-P1-O José Francisco Jorge Maldonado Campos, Ernesto Rivera Becerril, Gerardo Pérez Hernández Caracterización de la Funcionalización del Polímero Poloxámero L35 con Aminas Aromáticas

QPOL-P2-O José Eduardo Hernández Torres, Ernesto Rivera Becerril, Gerardo Pérez Hernández Obtención y caracterización del polímero poloxámero P-407 funcionalizado con el triisopropil éster del ácido cítrico

QPOL-P3-O Ricardo Acosta Ortiz, Omar Acosta Berlanga, Aida Esmeralda García Valdez Síntesis de una base fotolátente y su aplicación para el desarrollo de un sistema oxetano-tiol fotocurable

QUÍMICA DE POLÍMEROS (QPOL)

sábado 1° de octubre, De 13:00 a 15 Horas, Salón 5 de la Capilla-(Edificio A) UAEH

Moderan: Daniel Mendoza E., Victoria M. Rendón L.

QPOL-P4-O David Victoria Valenzuela, Jorge Herrera Ordóñez Terminación en la Polimerización Vía Radicales Libres: Control Difusivo vs. Control Químico

QUÍMICA DE PRODUCTOS NATURALES (QPNT)

viernes 30 de septiembre, De 13:00 a 15 Horas, Salón 4 de la Capilla-(Edificio A) UAEH

Moderan: Monserrat García C. y J. Martín Torres V.

QPNT-P1-O Ma. Monserrat de la Luz García Curiel, Jorge Cárdenas Naftoquinonas aisladas de *Hesperozygis marifolia* Epling (Lamiaceae).

QPNT-P2-O Daniel Méndez Iturbide, Miriam Yannet Grada Sánchez, Margarita Cervantes Rodríguez, Lizbeth Arguelles Martínez, Leobardo González Barraza, Mendoza Rodríguez Martha Navid Evaluación de la inhibición de lipoperoxidación (TBARS) en eritrocitos humanos por extractos de epidermis de tejocote (*crataegus mexicana*) *in vitro*

QPNT-P3-O J. Martín Torres-Valencia*, René Velázquez-Jiménez, José G. Alvarado-Rodríguez, Juan D. Hernández-Hernández, Luisa U. Román-Marín, Carlos M. Cerda-García-Rojas, Pedro Joseph-Nathan Configuración Absoluta de Esteganos por Dicroísmo Circular Vibracional

QPNT-P4-O Lucía Barrientos Ramírez, Juan Carlos Salamanca Delgadillo, J.Jesús Vargas Radillo Evaluación antifúngica y contenido fenólico en tres especies de *Datura* D.

stramonium, *D. innoxia* y *D. discolor* de México

QPNT-P5-O **Rosalba Cruz-Corona**, Ana K. Villagómez-Guzmán, Mario A. Gómez-Hurtado, Gabriela Rodríguez-García, Carlos M. Cerda-García-Rojas, Pedro Joseph-Nathan, Rosa E. del Río. *Kaurenos aislados de Lasianthaea aurea*

QUÍMICA DE RESTAURACIÓN Y ARTE (QRYA)

sábado 1° de octubre, 13:00 a 15 Horas,
Salón 4 de la Capilla-(Edificio A) UAEH

Moderan: Orlando Martínez Z. y Ricardo Acosta O.

QRyA-P1-O **Orlando Martínez Zapata**, Ignacio Castillo Gonzáles. Análisis fisicoquímico aplicado a la restauración y conservación de la escultura policromada

QUÍMICA INORGÁNICA (QINO)

sábado 1° de octubre, De 13:00 a 15 Horas
Salón 1 de la Capilla-(Edificio A) UAEH

Moderan: Erandi Bernabé P., Aarón Torres H.

QINO-P1-O **Aarón Torres-Huerta**, Miriam de J. Velásquez Hernández, Diego Martínez Otero, Vojtech Jancik. Borosilicatos Cíclicos y Tipo Caja Basados en Ácidos Borónicos y Acetisililalcóxidos.

QINO-P2-O **Erandi Bernabé Pablo**, Vojtech Jancik, Diego Martínez Otero, Mónica Moya Cabrera. Estudio estructural y de reactividad de galoxanos y sulfuros de digalio moleculares funcionalizados

QINO-P3-O **José C. Alvarado M.**, Christopher E. Rivas L., Gabriel A. Andreu de R., Crispin S. Cristóbal G., Gerardo García G., Veridiana Reyes Z., Gloria Sanchez C., Jorge A. López. Complejos Heterolépticos de Níquel (II) y Paladio (II) Conteniendo Ligantes Tipo β -Tioacetoinatos

QINO-P4-O **Luis Guillermo Moreno Alcántar**, Miguel Castro Martínez, Marcos Flores Álamo, Hugo Torrens. Estudio teórico-experimental de la luminiscencia en compuestos de coordinación de Au(I) y 1,2-(bis-difenilfosfino)benzeno y fluorofeniltiolatos.

QINO-P5-O **Ottmar R. Reyes López**, María del Jesús Rosales Hoz. Compuestos dinucleares de hierro con posible aplicación en una hoja artificial.

QUÍMICA MEDICINAL (QMED)

jueves 29 de septiembre, De 13:00 a 15 Horas, Salón 6 de la Capilla-(Edificio A) UAEH

Moderan: José Guadalupe Trujillo Ferrara y Silvia Graciela Dávila Manzanilla

QMED-P1-O **Humberto Mendoza-Figueroa**, Gelacio Martínez-Gudiño, Joel J. Trujillo-Serrato, Martha S. Morales-Ríos*. Mapeo Farmacofórico y Análisis Conformacional de Regioisómeros Análogos de la Melatonina

QMED-P2-O **Zenayda Aguilar Jiménez**; Lena Ruiz Azuara; Ma. Josefa Bernad Bernad. Nanoencapsulación de casiopéina® III-ia en un sistema niosomal y estudio de su liberación in vitro

QMED-P3-O **Blanca Estela García Pérez**, Eliezer Chuc Meza, José Antonio Serrato Pérez, Rogelio Jiménez Juárez. Diseño y síntesis de heterocompuestos con potencial actividad biológica

QMED-P4-O **José Guadalupe Trujillo Ferrara**, Erik Andrade Jorge. Ligando multicomponente en la regulación de la proliferación celular.

QMED-P5-O **Silvia Graciela Dávila-Manzanilla**, Lena Ruiz Azuara. Interacciones farmacológicas entre compuestos de cobre y cisplatino en la línea tumoral HeLa

QUÍMICA MEDICINAL (QMED)

viernes 30 de septiembre, de 13:00 a 15 Horas, Salón 6 de la Capilla-(Edificio A) UAEH

Moderan: Miguel Cuevas C., Ana Luisa Alonso S.

QMED-P6-O **Juan Manuel Vélez Reséndiz**, Juan Jesús Vélez Arvízu. Uso y Aplicación Terapéutica de Nanodispositivos (Fármacos Inteligentes) para la Prevención y Remediación de Enfermedades Cardi

QMED-P7-O **Verónica Tinajero-Delgado**, José Dolores Solano, Alfonso Lira-Rocha. Síntesis, actividad citotóxica y acoplamiento molecular de nuevos derivados de 9-anilino-tiazolo[5,4-b]quinolina con sustituyentes de dietilaminoalquilamino como potenciales antitumorales

QMED-P9-O **Delfino Javier Vera Mercado**, Jenifer Torres Jaramillo, Gabriela Licon Cabrera, Aida Rodríguez Tovar, César Hugo Hernández y Alicia Reyes Arellano*. Síntesis de compuestos de bajo peso molecular y su evaluación como moléculas anti-quorum sensing en *C. albicans* y *S. marcescens*

QUÍMICA NUCLEAR (QNUC)

jueves 29 de septiembre, 13:00 a 15 Horas
Salón 7 de la Capilla-(Edificio A) UAEH

Moderan: Fabiola Monroy G., Edgar González L.

QNUC-P1-O **Alberto Alejandro Pujol Pozo**, Fabiola Monroy Guzmán, Erika Bustos Bustos Aplicación de la electrocoagulación en la descontaminación radiactiva de acero inoxidable

QNUC-P2-O **F. Monroy-Guzmán**, L. Escobar, E. Quintero, B. B. Estañol Díaz Espectrometría alfa de U-232

QUÍMICA ORGÁNICA (QORG)

jueves 29 de septiembre, 13:00 a 15 Horas,
Salón 2 de la Capilla-(Edificio A) UAEH

Moderan: Claudia Gabriela Ávila Ortiz y José Alvano Pérez Bautista

QORG-P1-O **Jesús Armando Luján-Montelongo*** Carolina Silva Cuevas, Ehecatl Paleo, Adabelia Tapia Pineda, Carlos Pérez Arrieta. Alkyl Sulfinates: Novel Probes to Illustrate Umpolung Reactivity

QORG-P2-O **C. Gabriela Ávila-Ortiz**, Manuel López-Ortiz, Ignacio Regla, Eusebio Juaristi* Aplicación de un Organocatalizador Múltiple Formado por el Ensamble del (1S,4S)-2,5-Diazabicyclo-[2.2.1]heptano y el Ácido D-Mandélico en una Reacción Tipo Cascada.l

QORG-P3-O **Luis Arturo Obregón Zúñiga**, Marco Guerrero Robles, Eusebio Juaristi Líquidos Iónicos Quirales de Imidazolio Derivados de (S)-Prolinamina como Organocatalizadores en la Reacción de Michael Asimétrica y la Reacción Cascada Michael-Aldólica Asimétrica en Condiciones Libres de Disolvente

QORG-P4-O **Q. Ilse Biridiana Ruiz Sánchez**, Dra. Susana Porcel García Reducción de alquinos α,β -insaturados mediada por fosfinas y catalizadores de Ag(I) y Au(I)

QORG-P5-O **José Alvano Pérez Bautista**, Rosa Luisa Meza León, Silvano Cruz Gregorio, Verónica Vázquez Valdivia, Leticia Quintero, Fernando Sartillo Piscil. Síntesis de estereoselectiva de 6-pentil-2H-piran-2-onas quirales: primera síntesis enantiopura de metabolitos de *Trihoderma spp.*

QORG-P6-O **Adriana Romo-Pérez**, María del Rayo Camacho-Corona, Luis D. Miranda, Abraham García Síntesis y actividad citotóxica de los derivados de dihidrosanguinarina obtenidos mediante reacciones de acoplamiento cruzado deshidrogenativo catalizadas con CuBr

QUÍMICA ORGÁNICA (QORG)

viernes 30 de septiembre, 13:00 a 15 Horas, Salón 3 de la Capilla-(Edificio A) UAEH

Moderan: Pedro Iván Ramírez M., Carolina Silva C.

QORG-P7-O **Dr. José Ignacio Pérez Ortiz**, Dr. José Gustavo Ávila Zárraga. Estudio de una reacción de ciclación aldólica

5-*exo*-trig organocatalítica.

QORG-P8-O **Carolina Silva Cuevas**, Jesús Armando Luján Montelongo* Early Studies on a *chiral* Synthetic Equivalent of Trianionic Acetonitrile

QORG-P9-O **Howard Yoav Díaz Salazar**, Marcos Hernández Rodríguez Reconocimiento Molecular de Carboxilatos Quirales por Escuaramidas Quirales

QORG-P10-O **Ramírez Montes Pedro Iván**, Ángeles Beltrán Deyanira, Negrón Silva Guillermo Enrique, Santillán Rosa, Lomas Romero Leticia, Farfán García José Norberto Hacia el uso de la co-cristalización para la construcción de materiales moleculares microporosos.

QORG-P11-O **Yaneth C. Pino**, Ignacio A. Rivero. Síntesis y aplicaciones de los sistemas BODIPY's-chalcona

QORG-P12-O **Samantha S. Suszek**, Ignacio A. Rivero Sensor de N-(aminoalquil)-biotinamidas y su Evaluación por Resonancia de Plasmón Superficial (SPR)

QUÍMICA ORGÁNICA (QORG)

sábado 1° de octubre, de 13:00 a 15 Horas,
Salón 3 de la Capilla-(Edificio A) UAEH

Moderan: María A. Fernández H. y Gloria Elizalde M.

QORG-P13-O **Martha Velueta Viveros**, Penélope Merino Montiel, Sara Montiel Smith, Socorro Meza Reyes, Óscar López, José María G. Bolaños Selenazolinias bicíclicas derivadas de carbohidratos como potenciales inhibidores de hexosaminidasa

QORG-P14-O **María Antonieta Fernández-Herrera**, Jazmín Ciciolil Hilario-Martínez, Reyna Zeferino-Díaz, Anallely Huepalcalco-Guevara, Bertha Fuentes Portillo, Gabriel Merino, Jesús Sandoval-Ramírez. Transformación de la cadena lateral de las sapogeninas esteroidales

QUÍMICA ORGANOMETÁLICA (QOME)

sábado 1° de octubre, De 13:00 a 15 Horas,
Salón 5 de la Capilla-(Edificio A) UAEH

Moderan: Daniel Mendoza E., Victoria M. Rendón L.

QOME-P1-O **Daniel Omar González Ábrego**, Gloria Sánchez Cabrera, Francisco Javier Zuno Cruz, José Guadalupe Alvarado Rodríguez, María de Jesús Rosales Hoz Síntesis y reactividad de complejos metálicos de plata y oro con ligantes carbenos N-heterocíclicos insaturados

QOME-P2-O **Victoria M. Rendón**, Oracio Serrano T., Veridiana Reyes Z., Gerardo González G., Jorge A. López. Complejos de Elementos del Grupo 10 que contienen Ligantes Tipo SacNac

QOME-P3-O **Crispin S. Cristóbal Gasga**, Jesús Rangel García., Gerardo González García., Veridiana Reyes Zamudio, José C. Alvarado Monzón, Verónica Salazar, Jorge A. López. Complejos de Iridio(I) e Iridio(III) con Ligantes de tipo β -cetoiminatos y β -tiocetoiminatos

QOME-P4-O Guillermo E. Negrón Silva, Alejandro Álvarez Hernández, Oscar R. Suárez Castillo, **Daniel Mendoza Espinosa** Visible Light Promoted Au(I)-Au(III) Oxidation in Triazol-5-ylidene Complexes

QUÍMICA SUPRAMOLECULAR (QSML)

sábado 1° de octubre, de 13:00 a 15 Horas,
Salón 7 de la Capilla-(Edificio A) UAEH

Moderan: Juan Saulo González González y Macaria Hernández Chávez

QSML-P1-O **Dra. Martha V. Escárcega-Bobadilla** Nuevas estrategias de autoensamblaje supramolecular en sistemas nanoestructurados

QSML-P2-O **Juan Saulo González-González**, Raquel Jiménez-López, Oscar Zúñiga-Lemus, María del Carmen Hernández-Galindo, Francisco J. Síntesis mecanoquímica de cocristales farmacéuticos de cafeína y teofilina con bencendiones

QUÍMICA SUSTENTABLE / VERDE (QSUS)

viernes 30 de septiembre de 13 a 15 horas,
Salón 5 de la Capilla-(Edificio A) UAEH

Moderan: Damaris Lizbeth Arévalo Rangel y Jorge Del Real Olvera

QSUS-P1-O Pablo Morales-Rivera, **Jorge Del Real-Olvera**, Alberto Coronado-Mendoza, Virgilio Zúñiga-Grajeda Modelado y simulación de la digestión anaerobia de aguas residuales de la industria alcoholera

QUÍMICA TEÓRICA Y COMPUTACIONAL (QTYC)

jueves 29 de septiembre de 13 a 15 hora,
Salón 4 de la Capilla-(Edificio A) UAEH

Moderan: Alcione García González, Manuel Eusebio Medina López

QTYC-P1-O **Adriana Pérez-González**, Annia Galano Estudio teórico de la actividad antioxidante del α -amino ácido Triptófano y sus metabolitos vía Transferencia Electrónica Simple.

QTYC-P2-O **Raciel Jaimes-López**, Jorge Vázquez-Arenas, Ignacio González, Marcelo Galván Influencia de la estructura electrónica de los ánodos en su electroactividad para oxidar materia orgánica vía radicales hidroxilo

QTYC-P3-O Cesar Espinoza, Ángel Trigos, **Manuel E. Medina** Estudio Teórico de la capacidad fotosensibilizadora de Fenalenona en Medio Acuoso y Lipídico

QTYC-E1-O **Mariana González Medina**, Fernando D. Prieto Martínez, J. Jesús Naveja, Oscar Méndez Lucio, Tamam El Elimat, Cedric J. Pearce, Nicholas H. Oberlies, Mario Figueroa, José L. Medina Franco Chemoinformatic expedition of the chemical space of fungal products

ÍNDICE ONOMÁSTICO

- A**
- Acevedo Nicolás, R. EDUQ-E10-C
 Acevedo Peña, P. Simposio 2
 Aceves Hernández, J.M. EDUQ-P29-C
 Acosta Berlanga, O. QPOL-E1-C, QPOL-P3-O
 Acosta Fernández, R.C. QTYC-E5-C
 Acosta Ortiz, R. QPOL-P3-O, QPOL-E1-C
 Acuña Askar, K. QAMB-E3-C, QAMB-E4-C, QAMB-E8-C
 Aguilar Betancourt, A.M. QINO-E3-C
 Aguilar Carrasco, L.A. QMAT-E4-C
 Aguilar Hernández, B. QAMB-E7-C
 Aguilar Jiménez, Z. QMED-P2-O
 Aguilar Laurents, M.I. QPNT-P8-C, QPNT-P9-C
 Aguilar Venegas, M. EDUQ-P3-C, EDUQ-P4-C
 Aguilera Servín, J.N. QMAT-E2-C
 Aguirre de Paz, J.G. QORG-P1-C, QORG-P11-C
 Aguirre Flores, D. EDUQ-P24-C, EDUQ-P22-C
 Aguirre García, M.M. BIOQ-E3-C
 Agustín Navarro, A.K. BTEC-E2-C
 Aldana González, J.I. ELEQ-P5-C
 Aldeco Pérez, E. QOME-P2-C
 Alemán Ayala, K. QMAT-P4-O, QOME-E3-C
 Alfaro Barbosa, J.M. QAMB-E8-C, QAMB-E9-C
 Alfaro de la Torre, M.C. QAMB-P7-O
 Almaguer Cantú, V. QAMB-E4-C
 Almaguer Flores, A. QPNT-P9-C
 Alonso Saenz, A.L. QBIN-P2-O
 Alpizar Reyes, E. QMED-E2-C
 Alvarado López, C. QPNT-P8-C
 Alvarado Monzón, J.C. QINO-P3-O, QOME-P3-O, QOME-E3-C
 Alvarado Rodríguez, J.G. QINO-P1-C, QOME-P1-O, QPNT-P3-O
 Alvarado Sánchez, C. EDUQ-P24-O, EDUQ-P28-C
 Álvarez Chimal, R. QSUS-E2-C
 Álvarez García, R. BTEC-P2-C
 Álvarez Hernández, A. QMAT-P1-O, QOME-P4-O
 Álvarez Hernández, J.A. QINO-P1-C
 Álvarez Hernández, M.L. QSML-E3-C
 Álvarez Islas, V. QORG-E7-C
 Álvarez Valencia, L.H. FISQ-P1-O
 Alvirde Genaro, S.M. QPNT-E3-C
 Amador Bedolla, C. Simposio 5
 Ambríz Pérez, A.J.B. ELEQ-E1-C
 Ameneyro Flores, B. EDUQ-P10-C, EDUQ-P13-C
 Amtanus Chequer, N. BTEC-E1-C
 Anaya de Parrodi, C. QORG-E1-C
 Andraca Adame, J.A. QPOL-E4-C
 Andraca Ayala, G.L. QAMB-P1-O
 Andrade Jorge, E. QMED-P4-O
 Andrade López, N. QINO-P1-C
 Andreu de R., G.A. QINO-P3-O
 Ángel Sánchez, M. Curso Pre-Congresos 7
 Ángeles Beltrán, D. QMAT-P4-C, QMAT-P3-C, QORG-P10-O, QMAT-P6-O, QORG-E17-C, QMAT-P7-O
 Ángeles Camacho, E. QNUC-E4-C
 Antaño López, R. ELEQ-P4-C, ELEQ-P6-O
 Aparicio Bautista, D.I. Curso Pre-Congresos 2
 Apellidos NOMBRE # de Cartel
 Arcos, J.A. FISQ-E5-C, FISQ-P3-C
 Aréchiga Carvajal, E. QAMB-E4-C
 Arellano Gil, J. EDUQ-P2-O
 Arellano Rivera, J. QAMB-P1-O
 Arenas Nava, C.J. ELEQ-E2-C
 Arévalo Mora, X.M.E. EDUQ-P13-C, EDUQ-P10-C
 Arévalo Rangel, D.L. QAMB-P7-O
 Arguelles Martínez, L. QPNT-P2-O
 Arias Gaytán, S. Curso Pre-Congresos 8
 Arias Téllez, J.L. EDUQ-P18-C
 Arias, E. QMAT-P1-O
 Ariza Castolo, A. QORG-E2-C, QORG-P8-C
 Armenta Jaime, E. QINO-P9-C
 Armenta Rivera, H.B. QSUS-E3-C, EDUQ-P21-C
 Arreguín Espinosa de los Monteros, R.A. QBIO-P1-C, QBIO-P1-O
 Arreguín Lozano, B. QBIO-P1-C
 Arrieta Báez, D. QPOL-E4-C, QPOL-E5-C, QPOL-E6-C
 Arroyo Carmona, R.E. QINO-E4-C
 Arroyo Chavero, C.G. QORG-E6-C
 Arroyo Razo, G.A. QSUS-P6-C, QSUS-P7-C, QSUS-P8-C, QSUS-P9-C, Taller 5
 Arzate, H. QPNT-P9-C
 Ávalos Ballester, V. CATL-E1-C
 Ávila Córdoba, L.I. QPOL-E2-C
 Ávila Jiménez, M. QMAT-P1-C, QMAT-P2-C
 Ávila Montiel, C. QORG-E2-C
 Ávila Ortiz, C.G. QORG-P2-O
 Ávila Rodríguez, M. Simposio 1
 Ávila Zárraga, J.G. QORG-P7-O, QORG-E7-C, QORG-P16-C, QTYC-P6-C
- B**
- Baeza Reyes, J.A. ELEQ-E2-C, SIMPOSIO, QANA-E1-C, QANA-E2-C, QANA-E3-C, QANA-E4-C, QANA-E5-C, Simposio 1
 Bah, M. QPNT-P11-C, QPNT-P12-C
 Balderas Rodríguez, J.A. FISQ-P1-O
 Ballesteros Hernández, L.E. EDUQ-E8-C, QSUS-E9-C
 Ballesteros Rivas, M.F. QPNT-E3-C, QMAT-E1-C, QMED-E2-C, QPOL-E2-C, QPNT-E6-C, QMAT-E5-C, QMAT-E6-C, QMAT-E8-C
 Baltazar Ayala, R. EDUQ-E11-C
 Banda Gámez, A. QSUS-E6-C
 Bandala Solano, Y. EDUQ-P26-C
 Barajas Bermúdez, L. QSUS-E5-C, QSUS-E6-C, QORG-E14-C
 Barceló Quintal, M. QAMB-P4-O
 Bárcenas Lugo, D. QANA-E5-C
 Barlandas Quintana, E.A. BTEC-E2-C
 Barlandas Rendón, N.R.E. BTEC-E2-C
 Barrera Jiménez, I. EDUQ-P11-C, EDUQ-P12-C
 Barrera Téllez, F. QSUS-P1-C, QSUS-P2-C, QSUS-P3-C,
 Barrientos Ramírez, L. QPNT-P4-O
 Barrueta Morales, H.M. QOME-E4-C
 Basavanag Unnamatla, M.V. QAMB-E12-C
 Bautista Aguilar, W. QMAT-E5-C
 Bautista Ávila, M. QMED-E3-C
 Bautista Flores, A. QPNT-P5-C
 Bautista Leyva, I.I. EDUQ-P20-C
 Bautista Vázquez, G. QMAT-E8-C, QMAT-E1-C
 Bazany Rodríguez, I.J. QSML-P3-C, QSML-E3-C
 Becerril Cruz, R. QAMB-P1-C, QTYC-E3-C
 Benítez González, T. QMED-P3-C
 Berber Mendoza, M.S. QAMB-P6-O
 Bernabé Pablo, E. QINO-P2-O
 Bernabé Pineda, M. QMED-E1-C, QMED-E6-C
 Bernad, M. QMED-P2-O
 Betanzos Cabrera, G. BIOQ-E1-C
 Bonilla Cruz, J. QSUS-E1-C
 Bonilla Landa, I. QPNT-P10-C
 Botello Pozos, J.C. QSUS-E9-C, EDUQ-E9-C, EDUQ-E10-C
 Briceño Velázquez, G. QORG-E5-C
 Buhse, T. FISQ-P2-C
 Bustos, E. QNUC-P1-O
 Bye Boettler, R.A. QALI-E1-C
- C**
- Caballero Arroyo, Y. QPNT-E2-C
 Caballero Muñoz, M.A. QINO-E8-C
 Cabrera Pedraza, S. FISQ-E2-C
 Cabrera Vivas, B. QTYC-P4-C
 Cáceres Castillo, D. QPNT-P11-C, QPNT-E5-C
 Cadena Ramírez, A. BTEC-P2-C
 Calderón Duarte, A.M.X. Simposio 3
 Calvario Rivera, C.I. BTEC-P1-O
 Camacho Corona, M. QPNT-P1-C, QORG-P6-O
 Camacho Escobar, M.A. QMED-E1-C
 Camacho González, O. EDUQ-E11-C
 Camacho Morfín, D. QALI-P6-C
 Camacho Ruiz, J. QORG-P8-C

- Camarena Díaz, J.P. CATL-P1-O
 Camarillo Jiménez, E. FISQ-E1-C, FISQ-E2-C
 Campirán Martínez, A. QINO-P5-C
 Campos Aldrete, M.E. QANA-E6-C, QMED-P8-C
 Campos Terán, J. QPOL-E4-C
 Cano Díaz, G.S. EDUQ-E6-C
 Cano Flores, A. QPNT-E7-C
 Cantú Cárdenas, L.G. EDUQ-P22-C, EDUQ-P24-C, FISQ-E6-C
 Cao Milán, R. QCyS-E1-C
 Cárdenas Cerón, D.Y. QALI-P5-C
 Cárdenas Uribe, M. QNUC-E1-C, QNUC-E2-C, QNUC-E3-C, QNUC-E4-C
 Cárdenas, J. QPNT-P1-O
 Carlos González Díaz, R. QNUC-E4-C
 Carmona Téllez, C. EDUQ-P20-O
 Carranza Álvarez, C. QAMB-P6-O
 Carranza Téllez, V. QSUS-E7-C
 Carrasco González, A.L. QOME-P2-C
 Carrera Crespo, J.E. QMAT-P3-O
 Carrera Jota, M.L. QMAT-P2-O
 Carrillo Chávez, M.T. EDUQ-P25-C, EDUQ-P14-O, EDUQ-P15-O
 Carrillo Montes, J.P. QBIO-P1-C
 Castañeda Arriaga, M.P. QSUS-P9-C, QSUS-P6-C, QSUS-P7-C, QSUS-P8-C, EDUQ-P29-C
 Castañeda Pérez, E. QALI-P4-C
 Castañeda Ruiz, A.J. QORG-E1-C
 Castañeda Zaldívar, F. ELEQ-P4-C
 Castañeda, A.A. QPNT-E6-C, QPNT-E3-C, QMAT-E1-C
 Castañón Román, J.C. QORG-E19-C
 Castelán Duarte, L.E. QORG-P13-C
 Castillo Blum, S.E. QINO-E12-C, QINO-P8-C, QINO-E13-C, QINO-P9-C
 Castillo Dimas, F. QPNT-E2-C
 Castillo Gonzáles, I. QMAT-E8-C
 Castillo Moreno, M.A. QOME-E3-C
 Castro Hernández, A.A. QPOL-E3-C
 Castro Hernández, J.C. QPNT-P5-C
 Castro Hernández, S. QAMB-E7-C
 Castro Martínez, M. QINO-P4-O
 Caudillo, M. QMAT-P5-O
 Caviedes Téllez, M.F. QOME-P1-C
 Cerda García Rojas, C.M. QPNT-P3-O, QPNT-P5-O
 Cerro López, M. QAMB-E6-C
 Cervantes Jáuregui, J.A. QMAT-P5-O
 Cervantes Miramontes, J.M. EDUQ-P6-C
 Cervantes Rodríguez, M. QPNT-P2-O
 Chan Bacab, M. QMED-P1-C
 Chan Cua, I.A. BTEC-E1-C
 Chávez Martínez, M. QMAT-P1-C, QMAT-P2-C
 Chávez Miyauchi, T.E. EDUQ-P6-O
 Chávez Villarreal, K.G. QPNT-P1-C
 Chávez, D. QORG-E1-C
 Chuc Meza, E. QMED-P3-O
 Claude Micheau, J. FISQ-P2-C
 Coaviche Yova, A. QORG-P6-C, QORG-P7-C
 Colín González, A.L. QBIO-P1-O
 Colmenero Martínez, S.P. QANA-P2-O
 Constantini Báez, M.E. ELEQ-E1-C
 Contreras Bárbara, J.R. CATL-P2-O, QAMB-E2-C
 Contreras García, L.I. QMED-E6-C
 Cordero Rivera, R.E. QPNT-P7-C
 Cordero Vargas, A. Simposio 7
 Córdova Moreno, R. EDUQ-P3-C, EDUQ-P4-C
 Cornejo Bravo, J.M. QMAT-E7-C
 Cornejo Rojas, R.L. QPNT-E2-C
 Cornelio Moreno, M.G. QALI-P2-O
 Corona Avendaño, S. ELEQ-P5-C, ELEQ-E3-C, QAMB-E1-C
 Corona Becerril, D. QSUS-E4-C, QSUS-E7-C, QSUS-E10-C
 Corona Martínez, D.O. CATL-P3-O, CATL-E5-C
 Coronado Mendoza, A. QSUS-P1-O
 Correa Prado, R. QPNT-P9-C
 Cortés Ginés, M. QMED-E7-C
 Cortés Martínez, R. FISQ-P1-C
 Cortés Ruíz Velasco, J.F. EDUQ-P20-C
 Cortés Sotelo, P.I. QPOL-E5-C, QPOL-E4-C
 Cortez Lemus, N.A. QPOL-E3-C
 Cortez Maya, S. QORG-E8-C, QORG-E10-C
 Cortezano Arellano, O. QORG-P12-C
 Costas Basin, M. Plenaria 6
 Coudret, C. FISQ-P2-C
 Crespo Estrella, J.I. QSUS-P10-C
 Cristóbal Gasga, C.S. QOME-P3-O, QINO-P3-O
 Cruz Borbolla, J. QANA-P2-C
 Cruz Briano, S.A. QAMB-P6-O
 Cruz Castañeda, A. BIOQ-E1-C
 Cruz Castro, A. QNUC-E2-C
 Cruz Corona, R. QPNT-P5-O
 Cruz Gregorio, S. QORG-P5-O
 Cruz León, G. EDUQ-E11-C
 Cruz Noli, J. QMED-P8-C
 Cruz Noly, J. QANA-E6-C
 Cruz Olivares, J. QSUS-E4-C, QSUS-E10-C
 Cruz Paulin, M.A. FISQ-E4-C
 Cruz Pérez, A.E. CATL-E1-C
 Cruz Vásquez, J.K. QMED-E6-C
 Cruz, J.M. FISQ-P2-C
 Cuevas Cruz, M. QBIO-P1-C, QBIO-P1-O
 Cuevas García, R. CATL-P2-O
 Cuevas Villanueva, R.A. FISQ-P1-C
 Cureño Hernández, K.E. QINO-E13-C
 Custodio Galván, Z. QMED-E7-C
- D**
 Dávila Manzanilla, S.G. QMED-P4-O
 De Gyves y Marciniak, J. QAMB-P2-C
 De la Cruz García, K.C. QSUS-E5-C
 De La Cruz Marcial, J. QPNT-P6-C
 De la O Arciniega, M. QMED-E3-C
 de la Rosa Canales, J. EDUQ-P1-C, EDUQ-P2-C, EDUQ-P7-C
 De Loera Carrera, D.A. Simposio 2
 de los Santos Ramos, F. QPNT-P5-C
 De Pablo Lastra, J.J. Plenaria 2
 Del Ángel Hernández, I. QSUS-E9-C
 Del Real Olvera, J. QSUS-P1-O
 del Río Torres, R.E. QORG-P2-C, QPNT-P5-O
 Delgadillo Ruiz, R.A. QINO-E6-C
 Delgado, F. QORG-P5-C
 Desposorio Quezada, E. QORG-P19-C, QMED-P9-C
 Díaz de la vega Castañeda, K.H. QBIO-P1-O
 Díaz de León Hernández, J.N. CATL-E1-C
 Díaz Rosas, C.L. QINO-E7-C
 Díaz Salazar, H.Y. QORG-P9-O
 Díez, J. Taller 6
 Dolores Solano, J. QMED-P7-O
 Domínguez Danache, R.E. EDUQ-P10-C, EDUQ-P13-C, EDUQ-P27-C
 Domínguez Guerrero, P. CATL-E3-C
 Dorantes Martínez, R.I. FISQ-E3-C
 Dorazco González, A. QSML-E3-C, QSML-E2-C, QSML-E4-C, QSML-E7-C, QSML-P3-C, Simposio 8
 Dotor Núñez, A.I. ELEQ-P2-C
 Duchimaza Heredia, J.J. QTYC-E4-C
 Durán Hernández, J. QINO-P8-C
- E**
 El Elimat, T. QTYC-E1-O
 Elías Castañeda, A. QMAT-E6-C
 Elizalde Galván, P. EDUQ-P12-O
 Elizalde Mendiola, G. QALI-P1-O
 Elizondo Martínez, P. FISQ-E6-C
 Escalante Erosa, F. QPNT-P2-C
 Escalante García, J. QORG-P4-C
 Escalante Tovar, S. EDUQ-P18-O, EDUQ-E4-C, EDUQ-E5-C
 Escalona Montano, A.R. BIOQ-E3-C
 Escárcega Bobadilla, M.V. QSML-P1-O, QSML-E1-C, QANA-P1-O
 Escobar Martínez, S. QNUC-E1-C
 Escobar, L. QNUC-P2-O
 Escobedo González, R.G. EDUQ-P29-C, QSUS-E10-C, QSUS-E4-C, QSUS-E7-C
 Eslava De Jesús, S. QOME-E1-C
 Eslava Plascencia, E. Taller 1
 Esparza Meza, A.A. FISQ-E6-C
 Espejel Ayala, F. ELEQ-P6-O
 Espinosa Pérez, G. QORG-P15-C
 Espinosa R., A. QOME-E3-C
 Espinosa Raya, J. BTEC-E5-C
 Espinosa Roa, A. QMAT-P4-O
 Espinoza Dueñas, K.A. QMAT-E7-C

- Espinoza Vázquez, A. ELEQ-P1-O, ELEQ-P1-C
 Espinoza, A. QMAT-E7-C
 Espinoza, C. QTyC-P3-O
 Espinoza, G. FISQ-P3-C
 Esquivel Ferriño, P.C. EDUQ-P22-C, EDUQ-P23-C, EDUQ-P24-C
 Estaño Díaz, B.B. QNUC-P2-O
 Estevez, M. QPOL-P1-C
 Estrada Andrade, L.F. QMED-E5-C
 Estrada Tosca, A.C. QMED-E5-C
 Estrada Trejo, M.A. EDUQ-P28-O
- F**
 Falcón Gerónimo, J.J. QMED-E7-C
 Farfán García, J.N. QORG-P10-O, QORG-P14-C
 Fernández Herrera, M.A. QORG-P14-O
 Fernando López, O. QSML-E5-C
 Fierro González, J.C. Simposio 2
 Figueroa De Paz, Y.M. QMED-P4-C
 Figueroa Oficial, J.R. QPNT-P5-C
 Figueroa, M. QTyC-E1-O
 Flor Pelayo, M. ELEQ-P3-O
 Flores Aguilera, G. EDUQ-P5-C
 Flores Ahuactzin, J.A. BTEC-P1-O
 Flores Álamo, M. QINO-E6-C, QINO-E7-C, QINO-E8-C, QSML-E5-C, QINO-E10-C, QINO-E11-C, QINO-P4-O
 Flores Gallegos, N. QTyC-P1-C, QTyC-P2-C, QTyC-P3-C
 Flores González, M.A. BTEC-P1-C, BTEC-P2-C, BTEC-P3-C
 Flores Guía, T.E. QSUS-E1-C
 Flores Jarillo, M. QMAT-P1-O
 Flores Saldaña, N.D. QMED-P9-C
 Flores Segura, H. FISQ-E1-C, FISQ-E2-C
 Flores Zepeda, M. EDUQ-P7-O, EDUQ-P28-O
 Florido Segoviano, A. EDUQ-P1-O
 Fortis Valera, M. QINO-E4-C
 Francisco Torres, B. QSUS-P8-C, QSUS-P7-C, QSUS-P9-C, Taller 5
 Fuentes Benítez, A. QORG-P1-C, QORG-P11-C, QORG-P17-C, QORG-P18-C
 Fuentes Morales, L. Ganadora del Premio a las Mejores Tesis de Doctorado Rafael Illescas Frisbie, 2016
 Fuentes Portillo, B. QORG-P14-O
- G**
 G. Bolaños, J.M. QORG-P13-O
 Galagovsky, L.R. Plenaria 4, Simposio 4
 Galán Vidal, C.A. QORG-E2-C, QANA-P3-O, Simposio 1
 Galano, A. QTyC-P1-O
 Galicia Jiménez, M.M. QMED-E1-C
 Galindo Murillo, R. Curso Pre-Congresos 3
 Gallardo Garibay, A. QINO-E1-C
 Gallardo Velázquez, T. QALI-P2-C, QALI-P3-C
 Gallegos Cigarroa, A. BIOQ-E3-C
 Galván Hidalgo, J.M. QBIN-P1-O
 Galván, M. QTyC-P2-O
 Gálvez Mariscal, M. QPNT-E1-C
 Gálvez Vallejo, J.L. QTyC-E4-C
 Gama González, S.C. QANA-P1-C
 Gamboa, G. QPNT-P10-C
 García Álvarez, A.C. QINO-P4-C
 García Arrellanes, J. EDUQ-P29-C, QSUS-P6-C, QSUS-P7-C, QSUS-P8-C, QSUS-P9-C,
 García Curiel, M. QPNT-P1-O
 García Díaz, G. QAMB-E4-C
 García Flores, A. QMAT-E3-C
 García González, A. FISQ-P1-O, FISQ-E6-C
 García Hernández, M. QMAT-P2-O
 García Martínez, R.M. QALI-P1-O, QALI-P2-O
 García Mateos, G. ELEQ-P4-C
 García Mayo, R. EDUQ-E8-C
 García Medina, F.A. BTEC-E3-C
 García Merios, J.P. QORG-P2-C
 García Monroy, R. QORG-P18-C
 García Ortiz, U. QORG-E19-C
 García Pérez, B. QMED-E4-C, QMED-P3-O
 García Ramírez, G. QANA-P1-C
 García Ramos, J.C. Curso Pre-Congresos 3
 García Reyes, R.B. FISQ-P1-O
 García Rodríguez, A.L. FISQ-E3-C
 García Sánchez, E. EDUQ-P5-C, EDUQ-P6-C
 García Sosa, I.M.E. QMAT-E2-C
- García Valdez, A.E. QPOL-P3-O, QPOL-E1-C
 García Valdez, J.J. QANA-P1-C
 García Ventura, M.I. QORG-E6-C
 García Zepeda, A. QORG-P6-O
 García Zepeda, E.A. QPNT-P1-C
 Garrido Hernández, P.A. QPNT-P5-C
 Garrido Hoyos, S.E. QAMB-E5-C
 Garzón García, G. EDUQ-P5-O
 Gavilán García, I.C. EDUQ-E6-C
 Gaytán Rivera, C.S. QSUS-E5-C
 Germán Ramos, I. QMAT-E8-C
 Godínez Hernández, J. FISQ-P4-C, FISQ-P3-C
 Godínez Loyola, Y. QBIN-E2-C
 Godoy, C. Simposio 8
 Gómez Calvario, V. QPNT-P4-C
 Gómez García, J.O. QORG-E19-C
 Gómez Hurtado, M.A. QORG-P2-C, QPNT-P5-O
 Gómez Patiño, M.B. QPOL-E4-C, QPOL-E5-C, QPOL-E6-C
 Gómez Pliego, R. BTEC-E5-C, BTEC-E6-C, QMED-E8-C, QALI-E3-C, EDUQ-P17-C
 Gómez, E. QBIN-P1-O, QOME-E1-C
 González Vergara, E. QINO-E4-C
 González Ábrego, D.O. QOME-P1-O
 González Araoz, M.P. QAMB-P2-O
 Gonzalez Barraza, L. QPNT-P2-O
 González Calderón, D. QORG-P1-C, QORG-P11-C, QORG-P17-C, QORG-P18-C
 González Canto, A. BIOQ-E3-C
 González Espinoza, L. QAMB-E5-C, QAMB-E6-C
 González Fuentes, M.A. ELEQ-P3-C
 González G, G. QOME-P2-O
 González García, G. QOME-P3-O, QINO-P3-O
 González González, C. QMAT-E8-C, QMAT-E1-C
 González González, C.A. QORG-P17-C, QORG-P18-C
 González González, J.S. QSML-P1-C, QMED-E6-C, QMED-E1-C
 González Hernández, L. QANA-P2-O
 González López, E. QANA-P3-O
 González López, V. EDUQ-P26-C
 González M, S. QOME-E3-C
 González Martínez, I. QTyC-P2-O, QMAT-P3-O
 González Martínez, S.M. CATL-P3-O, CATL-E5-C
 González Medina, M. QTyC-E1-O, QTyC-E1-C, EDUQ-E2-C
 González Monroy, B. QAMB-E2-C
 Gonzalez Montiel, A. Taller 2
 González Montiel, S. QINO-P1-C
 González Ramírez, C.A. QORG-E18-C
 González Ramón, M.E. QORG-E9-C
 González Rodríguez, X. QANA-P1-C
 González Romero, C. QORG-P1-C, QORG-P11-C, QORG-P17-C, QORG-P18-C
 González Vázquez, M. QALI-P3-C
 González Zamora, C.M. QORG-E6-C
 González Zamora, E. QORG-E6-C
 Goñi Cedeño, H. QMAT-P1-C, QMAT-P2-C
 Gordon, M.S. QTyC-E4-C
 Grada Sánchez, M.Y. QPNT-P2-O
 Grotjahn, D.B. CATL-P1-O
 Gudiño Zayas, M.E. BIOQ-E3-C
 Guerra Ramírez, D. BTEC-E2-C, BTEC-E4-C, QPNT-P6-C, QALI-P5-C,
 Guerrero Barajas, C. Simposio 4
 Guerrero González, M. QANA-E6-C
 Guerrero Muñoz, E.J.R. QTyC-P3-C, QTyC-P1-C, QTyC-P2-C
 Guerrero Olvera, N. QALI-E3-C
 Guerrero Ríos, I. CATL-E2-C
 Guerrero Robles, M. QORG-P3-O
 Guevara Lara, A. CATL-E3-C
 Guillén Méndez, A. EDUQ-P20-C
 Guillén Palacio, L.R. EDUQ-P6-O, FISQ-E3-C
 Guizar Nolasco, E. QPNT-P6-C
 Gutiérrez Carrillo, A. QMAT-E3-C
 Gutiérrez Rodríguez, E. EDUQ-P16-O
 Gutiérrez Ruiz, M.E. QAMB-P3-O
 Guzmán Arriaga, M. BTEC-E2-C
 Guzmán de los Ríos, J.L. QTyC-E2-C
 Guzmán Hernández, D.S. QAMB-E1-C
 Guzmán Ocampo, D. QANA-E2-C
 Guzmán Palma, J.A. QAMB-E2-C
- H**

- H. Oberlies, N. QTyC-E1-O
 Heredia, A. QNUC-E4-C, QTyC-E5-C
 Hernández Aceves, J.A. QANA-P1-C
 Hernández Arteaga, S. BIOQ-E2-C
 Hernández Balderas, U. QSUS-P1-O
 Hernández Balderrama, M. QPOL-E6-C, QAMB-E7-C
 Hernández Benítez, R. QORG-P5-C
 Hernández Berúmen, J.J. EDUQ-P5-C
 Hernández Bravo, M.P. EDUQ-E1-C
 Hernández Chávez, M. CATL-P2-O
 Hernández Cruz, M.G. QOME-E2-C
 Hernández Frago, H. QTyC-P4-C
 Hernández Galindo, M.I. EDUQ-E9-C
 Hernández García, L. QANA-P3-C
 Hernández García, M. FISQ-P1-C
 Hernández Gerónimo, A. QOME-E2-C
 Hernández Gómez, K.A. BIOQ-E1-C
 Hernández Guzmán, U. QBIO-P1-C, QBIO-P1-O
 Hernández Hernández, J.D. QPNT-P3-O
 Hernández Jáuregui, J.C. QPNT-P5-C
 Hernández Juárez, C.L. QSML-E7-C
 Hernández López, H. QORG-E3-C, QORG-E4-C, QORG-E5-C
 Hernández López, J.A. QORG-E15-C
 Hernández Martínez, D.M. QALI-P4-C
 Hernández Martínez, L. QMAT-P1-C, QMAT-P2-C
 Hernández Mendoza, G. BIOQ-E1-C
 Hernández Mendoza, H.H. QPOL-E6-C, QAMB-E7-C, QAMB-P7-O
 Hernández Millán, G. EDUQ-P14-O, EDUQ-P15-O, EDUQ-P17-O, EDUQ-P25-C
 Hernández Nagay, D.P. QAMB-P1-O
 Hernández Núñez, E. BTEC-E1-C, QMED-P1-C, QAMB-P8-O
 Hernández Olivares, M.A. QANA-P3-C
 Hernández Ortega, S. QBIN-P1-O, QSML-P2-C
 Hernández Palacios, V. QALI-E3-C
 Hernández Pérez, F. ELEQ-P6-O
 Hernández Pérez, M.A. BTEC-P1-C
 Hernández Rodríguez, M. QORG-P9-O
 Hernández Sanabria, A.M. EDUQ-P16-C
 Hernández Santiago, A.A. ELEQ-P3-C
 Hernández Tanguma, A. QMED-P9-C, QORG-E22-C
 Hernández Toledo, H.C. QINO-E11-C
 Hernández Torres, J.E. QPOL-P2-O
 Hernández Vázquez, E. EDUQ-P26-O
 Hernández Velasco, B.L. QPOL-E4-C, QPOL-E5-C
 Herrera España, A. QPNT-P11-C
 Herrera Ordoñez, J. QPOL-P1-C, QPOL-P4-O
 Herrera Pérez, G. QMAT-E9-C, QMAT-E10-C
 Herrera Rodríguez, F. QALI-P4-C
 Herrera Rueda, M.A. QMED-P1-C
 Hidalgo de los Santos, A. QORG-E15-C
 Hidalgo Figueroa, S. QMED-P1-C, Simposio 6
 Higgins, D.C. Plenaria 3
 Hilario Martínez, J.C. QORG-P14-O
 Hinojosa Gutiérrez, G. QMAT-E6-C
 Hinojosa Vázquez, A.S. QAMB-E8-C, QAMB-E9-C
 Houghten, R.A. QTyC-E1-C
 Hoz Rodríguez, L.A. QPNT-P9-C
 Huan Lew Yee, J.F. QANA-E1-C, QANA-E2-C
 Huanosto Vázquez, R. QORG-P2-C
 Huelgas, G. QORG-E1-C
 Huepalcalco Guevara, A. QORG-P14-O
 Huerta Cerda, Z.M. EDUQ-P23-C
 Hugo Hernández, C. QMED-P9-O
- I**
 Islas Trejo, E. QORG-E2-C
- J**
 J. Pearce, C. QTyC-E1-O
 Jaimes López, R. QTyC-P2-O
 Jancik, V. QSUS-P1-O, QINO-P1-O, QINO-P2-O, QINO-P2-C, QINO-P3-C, QINO-E1-C, QINO-E2-C, QINO-P6-C, QINO-E5-C, QINO-P7-C
 Jaramillo Alcantar, A. EDUQ-E8-C
 Jáuregui Jáuregui, J.A. EDUQ-P19-O
 Jiménez Bravo, T.S. QNUC-E2-C
 Jiménez Cámos, M. FISQ-E3-C
 Jiménez Chaves, N.B. ELEQ-P3-O
 Jiménez Estrada, M. QSUS-E2-C
 Jiménez Halla, J.O.C. QPNT-P12-C
 Jiménez Hernández, A. QMAT-E4-C, QSUS-E3-C
 Jiménez Juárez, R. QMED-P3-O, QMED-E4-C
 Jiménez Martínez, L.A. QMAT-E5-C
- Jiménez Saucedo, S. ELEQ-E3-C
 Jiménez Vera, V. QALI-P1-C
 Jiménez Zárate, A. QSUS-P10-C
 Joseph Nathan, P. QPNT-P3-O, QPNT-P5-O, QPNT-P7-C
 Juárez Cruz, M. QORG-P4-C
 Juaristi, E. QORG-P2-O, QORG-P3-O
- L**
 Labra Vázquez, P. QORG-P14-C
 Lara Cenicerros, A.C. QSUS-E1-C
 Lara Corona, V.H. QMAT-P4-C
 Lara Issasi, G.R. QPNT-P8-C, QPNT-P9-C
 Lara Ochoa, J.M.F. Ganador del Premio Nacional de Química "Andrés Manuel del Río", 2016. Área Tecnológica en Desarrollo Tecnológico, QORG-P15-C
 Lara Víctor, H. QSML-E5-C
 Larralde Piña, I.A. QAMB-E3-C
 Lascurain Sarabia, D.M. QMAT-E6-C
 Lazcano Pérez, F. QBIO-P1-C
 Leal Gómez, E. QINO-E12-C
 Lejarazo Gómez, E. EDUQ-P4-O, EDUQ-P8-O
 León Cedeño, F. EDUQ-P12-O, QORG-P3-C
 Leyva Cruz, E.O. QMAT-P4-C
 Leyva Gómez, G. Simposio 3
 Leyva Ramos, R. QAMB-P6-O
 Leyva, E. Simposio 2
 Leyva, M.A. QOME-P2-C
 Licona Cabrera, G. QMED-P9-O
 Lili Galicia, A. FISQ-E5-C
 Lira Rocha, A. QMED-P7-O
 Lira, O. QMAT-P5-O
 Llano Lomas, M. EDUQ-P13-O
 Lobato García, C.E. QORG-E15-C, EDUQ-P24-O, EDUQ-P28-C
 Lomas Romero, L. QMAT-E3-C, QSML-E5-C, QMAT-P3-C, QORG-P10-O, QMAT-P6-O, QORG-E17-C, QMAT-P7-O, QMAT-P4-C
 López Álvarez, I.G. QMAT-P7-O
 López Benítez, A. CATL-E3-C
 López Fuentes, M. CATL-E4-C
 López Hernández, F.O. BTEC-P1-O
 López Leal, R. EDUQ-E7-C
 López López, R. Taller 7
 López Lozano, C. CATL-E3-C
 López Martínez, A.T. EDUQ-P24-O
 López Olivares, G. EDUQ-P21-C
 López Ortiz, C. BTEC-E1-C
 López Ortiz, M. QORG-P2-O
 López Pérez, J.U. QTyC-E5-C
 López Puga, C. QMAT-P5-O
 López Reyes, A. QAMB-E9-C
 López Ruiz, H. QORG-E16-C, QORG-E18-C, QORG-P2-C
 López Santiago, N.R. EDUQ-E6-C, QAMB-P3-O
 López Sibaja, Y. QNUC-E1-C
 López Sierra, P.M. QALI-P2-C
 López Villa, N. EDUQ-P15-O, EDUQ-P25-C
 López, J.A. QINO-P1-C, QINO-P3-O
 López, J.A. QOME-P2-O, QOME-P3-O
 López, J.A. QORG-E4-C, QORG-E5-C
 López, L.A. EDUQ-P5-O
 López, O. QORG-P13-O
 López, Y. BTEC-E4-C
 López, Y. QORG-P2-C
 Loyola Miriam, V. QAMB-P3-C
 Loza Mejía, M.A. QTyC-E2-C, QANA-E3-C, Simposio 6
 Lucas Florentino, B. QALI-E1-C
 Luján Montelongo, J.A. QORG-P1-O, QORG-E11-C, QORG-P8-O
 Luna Aguirre, A. QMAT-P2-C
 Luna Mora, R.A. QSUS-P2-C, QSUS-P3-C, QSUS-P1-C
 Luna Ortega, C. ELEQ-P3-C
 Luna Ortega, L.A. QANA-P3-C
 Luna, H. QORG-P6-C, QORG-P7-C
- M**
 Madroñero Carvajal, D.F. QORG-P10-C
 Magaña Vergara, N.E. QSML-P1-C
 Malagón Torres, B. QPNT-P12-C
 Maldonado Bello, M. QALI-P6-C
 Maldonado Campos, J.E.J. QPOL-P1-O
 Maldonado, J.L. QMAT-P4-O

Mancera Ugarte, M. BTEC-E4-C
 Mancilla Díaz, H.U. QTyC-E2-C
 Mancilla González, M.C. QINO-P3-C, QINO-P6-C
 Manuel B., B.R. BTEC-E4-C
 Marcelino Pérez, E. BTEC-P1-C
 Marín Becerra, A. EDUQ-P18-O
 Marmolejo Valencia, A.F. QTyC-P5-C
 Márquez Herrera, C.E. QALI-E1-C
 Márquez Villa, J.M. BTEC-E1-C
 Marrero Carballo, R. QPNT-P11-C
 Martín del Campo, F.C. QMAT-E6-C
 Martín Guaregua, N.C. EDUQ-P19-C
 Martínez Cruz, I.K. QORG-E17-C
 Martínez Cruz, M.A. QSML-E8-C
 Martínez de la Peña, A. QAMB-P2-C
 Martínez Galarza, R.A. QANA-E4-C
 Martínez García, M. QORG-E8-C, QORG-E10-C
 Martínez González, A. QSUS-E7-C, QSUS-E4-C
 Martínez Gudiño, G. QMED-P2-C, QMED-P1-O
 Martínez Laredo, J. QINO-E9-C
 Martínez Luévanos, A. QSUS-E5-C, QSUS-E6-C
 Martínez Manrique, E. QALI-P1-C
 Martínez Martínez, F. QSML-P1-C
 Martínez Martínez, M. QPNT-E1-C
 Martínez Mayorga, K. QTyC-P5-C, Taller 3
 Martínez Ortega, M. QSML-E1-C
 Martínez Otero, D. QSUS-P1-O, QINO-P1-O, QINO-P2-O, QINO-P2-C, QINO-P3-C, QSML-E2-C, QINO-P4-C, QINO-E1-C, QINO-E2-C, QINO-P5-C, QINO-E3-C, QINO-P6-C, QINO-E5-C, QINO-P7-C
 Martínez Polo, C.S. QORG-E18-C
 Martínez Vázquez, M. QMED-E3-C
 Martínez Villasana, R. QORG-E8-C, QORG-E10-C
 Martínez Zapata, O. EDUQ-P22-O, QrYA-P1-O
 Mastranzo Corona, V.M. QPNT-P10-C
 Mata Martínez, R.E. EDUQ-P22-C, EDUQ-P23-C, EDUQ-P24-C
 Maya Ramírez, S. QSUS-E9-C, EDUQ-E9-C
 Maya Rangel, M.R. QAMB-E1-C
 Mayahua Cotlame, M. QNUC-E4-C
 Medel Reyes, A. ELEQ-P3-C
 Medellín Castillo, N.A. QAMB-P6-O
 Medina Franco, J.L. QTyC-E1-O, QTyC-E1-C, Taller 3, EDUQ-E2-C, QMED-P1-C, Taller 3
 Medina Gómez, S. QPNT-E5-C
 Medina López, M.E. QTyC-P3-O
 Medina Mendoza, A.K. QMAT-P4-C
 Mejía Barrón, M. EDUQ-P16-O
 Mejía, J. QALI-P1-O
 Meléndez Balbuena, L. EDUQ-P21-C, QMAT-E4-C, QSUS-E3-C
 Meléndez López, A.L. QNUC-E4-C
 Meléndez Rodríguez, M. QMED-E3-C, QPNT-P7-C, QORG-P13-C
 Mena Rejón, G.J. QPNT-P11-C
 Méndez Albores, A. ELEQ-P3-C
 Méndez Albores, E. ELEQ-P3-C
 Méndez Cuesta, C.A. QMED-P1-C
 Méndez de los Santos, L.G. QORG-E14-C
 Méndez Iturbide, D. QPNT-P2-O
 Méndez Lucio, O. QTyC-E1-O, QTyC-E1-C, QMED-P1-C
 Méndez Méndez, J.V. QPOL-E4-C
 Méndez Moreno, J.C. EDUQ-P28-C
 Méndez Ochoa, A. QORG-P4-C
 Méndez Stivalet, J.M. EDUQ-P12-O
 Méndez Vargas, E. QANA-P1-O
 Mendoza Barraza, S. QSML-P1-C
 Mendoza Domínguez, C.U. EDUQ-E11-C
 Mendoza E., D. QOME-E3-C
 Mendoza Espinosa, D. QOME-P4-O
 Mendoza Figueroa, H.L. QMED-P1-O, QMED-P3-C
 Mendoza Flores, J.J. EDUQ-P17-C
 Mendoza Herrera, C. CATL-E4-C
 Mendoza Huizar, L.H. QANA-P3-O
 Mendoza Juárez, S. QAMB-P6-O
 Mendoza Muñoz, N. Simposio 3
 Mendoza Olivares, D. QAMB-E11-C
 Mendoza Salgado, A. QMED-P5-C
 Mendoza Sánchez, P.I. QSUS-E10-C
 Mendoza Trejo, A. QAMB-P1-O
 Menes Arzate, M. EDUQ-P12-O, QORG-P3-C, EDUQ-P12-O, QORG-P3-C
 Mercado Esquivel, M. QMED-E8-C
 Mercado Flores, Y. BTEC-P3-C
 Mercado Muñoz, J. QPNT-E7-C
 Merino Montiel, P. QORG-P13-O
 Merino, G. QORG-P14-O
 Meza León, R.L. QORG-P5-O
 Meza Márquez, O.G. QALI-P2-C, QALI-P3-C
 Meza Reyes, S. QORG-P13-O
 Miguel Ángel, M.A. QMED-E3-C
 Miller, B. Taller 2
 Minor Pérez, E. QAMB-P3-C
 Miranda Ruvalcaba, R. Curso Pre-Congresos 5, EDUQ-P17-C, QSUS-E4-C, QSUS-E7-C, QSUS-P6-C, QSUS-P7-C, QSUS-P8-C, QSUS-P9-C, QSUS-E10-C
 Miranda Sánchez, D.A. QPNT-P3-C
 Miranda Soto, V. CATL-P1-O
 Miranda Zaragoza, G. Curso Pre-Congresos 1
 Miranda, L.D. QORG-P6-O
 Mireles Chávez, D.A. QINO-E3-C
 Mirón López, G. QPNT-P11-C, QPNT-E5-C
 Mirón Pérez, L.E. QAMB-P2-O
 Moggio, I. QMAT-P1-O
 Molina Salinas, G.M. QPNT-P2-C
 Molina Sevilla, P. EDUQ-P7-C, EDUQ-P1-C, EDUQ-P2-C
 Molina Valencia, A. CATL-E4-C
 Moncada Martínez, R.D. QORG-E3-C
 Monreal Leyva, M.I. QORG-E10-C
 Monroy Guzmán, F. QNUC-P2-O, QNUC-P1-O, QNUC-E1-C, QNUC-E2-C, QNUC-E3-C, QNUC-E4-C
 Montelongo Hernández, J.I. QANA-P2-O
 Montero Martínez, G. QAMB-P1-O
 Montes Rojas, A. ELEQ-P3-O, EDUQ-P14-C
 Montiel Álvarez, B. QTyC-E3-C
 Montiel Hernández, J. QAMB-P1-C, QTyC-E3-C
 Montiel Smith, S. QORG-P13-O
 Moo Puc, R. QMED-P1-C
 Mora Pérez, Y. QMED-P3-C
 Morales Álvarez, U. QAMB-E12-C, QAMB-E11-C
 Morales Cervantes, J.C. BIOQ-E2-C
 Morales Galicia, M.L. EDUQ-E8-C, QSUS-E9-C, EDUQ-E9-C, EDUQ-E10-C
 Morales Luna, S.B. EDUQ-P6-O
 Morales Montufar, M.L. QPNT-E6-C, QPNT-E3-C, QMAT-E1-C
 Morales Morales, J.A. QMAT-P6-O
 Morales Ríos, M.S. Simposio 7, QMED-P1-O, QMED-P2-C, QMED-P3-C, QPNT-P7-C
 Morales Rivera, P. QSUS-P1-O
 Morales Serna, J.A. QMAT-E3-C, QSML-E5-C, QMAT-P3-C
 Morales, J. QMAT-P5-O
 Moreno Alcantar, L.G. QINO-P4-O, QINO-E6-C, QINO-E8-C, QINO-E9-C, QSML-E5-C, QINO-E10-C
 Moreno Bonett, C. EDUQ-P3-C, EDUQ-P4-C
 Moreno Carcamo, A. QMED-P4-C
 Moreno Escalante, F. QANA-E3-C
 Moreno Esparza, R. QBIN-P1-C
 Moreno Martínez, V.A. QINO-P7-C
 Morfín Loyden, L. QALI-P6-C
 Mosqueda Altamirano, H.A. ELEQ-P4-O
 Moya Cabrera, M. QINO-P2-O, QINO-P4-C, QINO-E1-C, QINO-E2-C, QINO-P5-C, QINO-E3-C
 Muñoz Serrato, O. QMAT-E9-C
 Muñoz Ávila, S. EDUQ-P21-C, QMAT-E4-C, QSUS-E3-C
 Murillo, J. QMAT-E7-C
N
 Nava Bernal, S.L. EDUQ-E5-C
 Nava Serrano, J. QSUS-E4-C, QSUS-E10-C
 Nava, N. QNUC-E4-C
 Navarrete Perea, J. Curso Pre-Congresos 2
 Navarrete Sánchez, M.A. EDUQ-P6-C
 Navarrete Vázquez, G. QMED-P1-C, Simposio 6
 Navarro González, R. EDUQ-P1-C, EDUQ-P2-C, EDUQ-P7-C
 Naveja, J.J. QTyC-E1-O
 Negrón Mendoza, A. QNUC-E4-C, QTyC-E5-C
 Negrón Silva, G.E. QMAT-E3-C, QSML-E5-C, QMAT-P3-C, QORG-P12-C, QORG-P10-O, QMAT-P6-O, QMAT-P7-O, QORG-E17-C, QOME-P4-O, QMAT-P4-C
 Nevares Barrera, J. QORG-E6-C

- Nicolás Vázquez, I. QSUS-P8-C,EDUQ-P29-C
 Nieto Calleja, E. EDUQ-P15-O,EDUQ-P13-O,EDUQ-P25-C
 Nieto López, N.K. QANA-P2-C
 Noble Terán, M.E. FISQ-P2-C
 Noguez Córdova, M.O. Curso Pre-Congresos 5,QSUS-P6-C, QSUS-P7-C, QSUS-P8-C, QSUS-P9-C,
 Noriega Bernechea, J. FISQ-P3-C, FISQ-P4-C
 Núñez Pineda, A. QSUS-P1-O
- O**
 Obaya Valdivia, A.E. Simposio 4, EDUQ-P8-C,EDUQ-E1-C, FISQ-E4-C, EDUQ-P15-C, EDUQ-P16-C, EDUQ-P17-C,EDUQ-P18-C SIMPOSIO, TALLER, EDUQ-P27-O,QMED-E8-C,EDUQ-E11-C
 Obregón Zúñiga, L.A. QORG-P3-O
 Ocadiz Salazar, V.H. FISQ-E3-C
 Ocampo Acuña, Y.D. QPNT-E4-C
 Ochoa B, R. EDUQ-P5-O
 Ochoa Rodríguez, J.A. QTyC-P1-C, QTyC-P2-C, QTyC-P3-C
 Olguín Contreras, L.F. QANA-E5-C
 Olguín González, M.R. EDUQ-P15-C
 Olguín Gutiérrez, M.T. QMAT-E2-C
 Olivares Romero, J.L. QPNT-P10-C
 Olivera Reyna, R. EDUQ-P6-C
 Olivera Reyna, R. EDUQ-P6-C
 Olvera Pérez, D. QAMB-E12-C
 Olvera Venegas, P. BTEC-P1-C
 Olvera, R. QPOL-P1-C
 Orduña Guzmán, D.A. FISQ-E5-C
 Orea Flores, L. CATL-E4-C
 Organista Mateos, U. QORG-E8-C,QORG-E10-C
 Oro, L.A. CATL-P1-O
 Oros Sánchez, S. EDUQ-E4-C
 Orozco Castilla, L.A. QAMB-E11-C
 Orozco Rivera, G. QAMB-E9-C
 Ortega Aguilar, J.N. QMAT-E9-C,QMAT-E10-C
 Ortega Hernández, A. EDUQ-P13-C
 Ortega Jiménez, F. QSUS-P2-C,QSUS-P1-C
 Ortega Rosales, S.Y. QBIN-E1-C
 Ortega Valdovinos, L.R. QINO-P6-C
 Ortiz Oliveros, H.B. QNUC-E2-C
 Ortuño Arzate, M.T. QANA-P2-O
- P**
 Padilla Martínez, K. EDUQ-P13-O
 Padilla Monroy, S. QORG-E8-C
 Páez Hernández, M. QANA-P2-C,QANA-P3-O
 Palacios Alquisira, J. EDUQ-P3-O,Taller 4
 Palacios Espinosa, F. QMED-P5-C
 Paleo, E. QORG-P1-O
 Palomar Pardavé, M.E. ELEQ-E3-C,QAMB-E1-C
 Paredes Arriaga, A. QNUC-E4-C
 Parra Hake, M.P. CATL-P1-O
 Pinales Vargas, D. EDUQ-P8-C
 Passareli, V. CATL-P1-O
 Pastor Gómez, N. QALI-P2-O
 Pastor Medrano, J. QINO-E3-C
 Patrón González, D. QPNT-P4-C
 Pedro Hernández, L.D. QORG-E8-C,QORG-E10-C
 Pedroza Cantú, G. EDUQ-P22-C, EDUQ-P23-C
 Pelayo González, V.G. QORG-P5-C
 Penieres Carrillo, J.G. Ganador del Premio Nacional de Química "Andrés Manuel del Río", 2016. Área Académica en Docencia, QSUS-P1-C, QSUS-P2-C, QSUS-P3-C,
 Peña Rodríguez, L.M. QPNT-P2-C
 Peón Díaz, F. QCyS-E1-C
 Peralta Cruz, J. QMED-E4-C,QORG-E22-C,QMED-P9-C
 Peralta, R. QORG-P3-C
 Perea Cantero, R. EDUQ-P3-C,EDUQ-P4-C, EDUQ-P11-C, EDUQ-P12-C
 Pereyra López, S.A. EDUQ-P6-C
 Pérez Alonso, C. QMED-E2-C
 Pérez Arrieta, C. QORG-P1-O,QORG-E11-C
 Pérez Bautista, J.A. QORG-P5-O, QORG-P15-O
 Pérez Benítez, A. QINO-E4-C
 Pérez Berumen, C. QSUS-E5-C,QSUS-E6-C,QORG-E14-C
 Pérez Carrasco, M. EDUQ-E7-C
 Pérez Cendejas, G. EDUQ-P12-O
 Pérez Contreras, C.V. QMAT-E2-C
 Pérez Flores, J. QSUS-E7-C
- Pérez Gonzáles, C. QORG-P7-C
 Pérez González, A. QTyC-P1-O
 Pérez Hernández, G. QPOL-P1-O, QPOL-P2-O
 Pérez Martínez, A.L. EDUQ-P2-O
 Pérez Ortiz, J.I. QORG-P7-O
 Pérez Páez, F.A. QORG-E10-C
 Pérez Pérez, J. QINO-P2-C
 Pérez Quintero, G. QAMB-P3-O
 Pérez Rivero, M.G. EDUQ-P27-O
 Pérez Rojas, N.A. QMED-P2-C
 Pérez Ruiz, Y. ELEQ-P3-C
 Pérez Tamayo, R. BIOQ-E3-C
 Pérez Torrente, J. CATL-P1-O
 Pérez Valdez, J. QSUS-E1-C
 Pérez Vázquez, A.J. EDUQ-P23-O
 Pérez Villanueva, J. Simposio 6, QMED-E7-C,QMED-P5-C,QMED-P6-C
 Pérez Zuñiga, G. QMAT-E10-C
 Pineda García, F.P. QTyC-P4-C
 Pineda Girón, J.M. QORG-E6-C
 Pino Pérez, Y.C. QORG-P11-O
 Plata Vargas,, E. QSML-E4-C
 Porcel García, S. QORG-P4-O
 Prieto Martínez, E.D. QTyC-E1-O, QTyC-E1-C
 Puente Lee, I. CATL-P2-O
 Pujol Pozo, A.A. QNUC-P1-O
- Q**
 Quevedo, I.R. QMAT-E6-C
 Quijano, L. QPNT-E5-C
 Quintana Ponce, S. BTEC-E2-C
 Quintanar Guerrero, D. Simposio 3
 Quintero Ponce, E. QNUC-E2-C
 Quintero, E. QNUC-P2-O
 Quintero, L. QORG-P5-O,QORG-P15-O
- R**
 Raines, L. Taller 2
 Ramírez Apan, T. QBIN-P1-O, QMED-P6-C
 Ramírez Chero, H.F. QALI-P3-O
 Ramírez Cisneros, M.A. QPNT-P3-C, QPNT-E4-C
 Ramírez García, J.C. QTyC-P4-C
 Ramírez Guzmán, J.A. QMED-E5-C,QORG-E15-C
 Ramírez Martínez, J.F. ELEQ-P5-O,BIOQ-E2-C
 Ramírez Montes, P.I. QORG-P10-O
 Ramírez Oliva, E. QMAT-P5-O
 Ramírez Ornelas, D.P. QSUS-E2-C
 Ramírez Ortega, D. FISQ-E3-C
 Ramírez Ramírez, G. QAMB-E2-C
 Ramírez Silva, M.T. Simposio 8, QAMB-E1-C
 Ramírez Solís, J.F. CATL-P2-O
 Ramos Bernal, S. QTyC-E5-C
 Ramos González, R. QSUS-E5-C
 Ramos Mayboca, G.M. CATL-E5-C,CATL-P3-O
 Ramos Mejía, A.A. EDUQ-P3-O
 Ramos Pérez, Z.M. QANA-E6-C,QORG-E20-C
 Ramos Ramírez, E. QMAT-E2-C,QMAT-E10-C
 Rangel García, J. QOME-P3-O
 Regla, I. QORG-P2-O
 Reina Tapia, M. Ganador del Premio a las Mejores Tesis de Maestría en Ciencias Químicas, 2016
 Rendón López, V.M. QOME-P2-O
 Rendón Osorio, R.B. QAMB-P4-O
 Reséndiz Otero, M.F. BIOQ-E1-C
 Revilla Vázquez, A.L. QANA-E7-C
 Reyes Arellano, A. QMED-P9-O
 Reyes Cárdenas, F.M. EDUQ-P13-O,EDUQ-P8-O
 Reyes Escobedo, C.E. QORG-E16-C
 Reyes González, A. QSUS-P7-C
 Reyes González, E. QMED-E4-C
 Reyes López, O.R. QINO-P5-O
 Reyes Ortega, Y. QINO-E4-C
 Reyes Sánchez, L.B. EDUQ-E8-C,EDUQ-E10-C
 Reyes Trejo, B. QPNT-P6-C,QALI-P5-C, BTEC-E4-C
 Reyes Trejo, L.J. QALI-P5-C,QPNT-P6-C,FISQ-E5-C
 Reyes Zamudio, V. QOME-P3-O,QINO-P3-O,QOME-P2-O
 Reyna Pérez, J.A. EDUQ-E6-C
 Reynoso Lara, J.E. QMED-P8-C
 Rheingold, A. CATL-P1-O

- Ribé Peniche, F. QMAT-E6-C
Rico Chávez, A.K. QPNT-P11-C, QPNT-P12-C
Ríos Antonio, E. QMED-E1-C
Ríos Merino, F.J. QINO-E4-C
Ríos, A. BTEC-E3-C
Ríos, M.Y. QPNT-P3-C, QPNT-P4-C, QPNT-E4-C
Rius Alonso, C.A. Curso Pre-Congresos 4
Rivas Galindo, V.M. QPNT-P1-C
Rivas L., C.E. QINO-P3-O
Rivas Loaiza, J.A. QORG-P2-C
Rivera Becerril, E. QPOL-P1-O, QPOL-P2-O, QMAT-P2-O
Rivera Colín, M. BIOQ-E3-C
Rivera Guasco, R. CATL-E3-C
Rivera Hernández, S.I. ELEQ-E3-C
Rivera Márquez, J.A. CATL-E4-C
Rivera Martínez, M.G. QOME-E4-C
Rivera, M.A. Simposio 8
Rivero Cruz, B. QPNT-P8-C
Rivero Espejel, I.A. QORG-E10-C, QORG-P11-O, QMAT-E7-C, QORG-P12-O
Roa de la Fuente, L.F. EDUQ-P24-O, EDUQ-P28-C
Roa Velázquez, D. BTEC-P3-C
Rocha Del Castillo, E. QORG-P14-C
Rocha, G. QPOL-P1-C
Rodas Suárez, O.R. QMED-P9-C
Rodríguez Ávila, J.A. QANA-P2-C, QANA-P3-O
Rodríguez Avilés, V.D. FISQ-E3-C
Rodríguez Barbosa, P.X. QPOL-E2-C, QMAT-E6-C
Rodríguez Caceiros, L. ELEQ-P2-O
Rodríguez de León, E. QPNT-P11-C, QPNT-P12-C
Rodríguez de San Miguel Guerrero, E. QAMB-P2-C
Rodríguez García, G. QPNT-P5-O
Rodríguez Gómez, F. ELEQ-P2-O, ELEQ-P1-O, ELEQ-P1-C, ELEQ-P2-C
Rodríguez Ledesma, S.S. QORG-E6-C
Rodríguez Martha Navid, M. QPNT-P2-O
Rodríguez Miranda, E. QMAT-E9-C
Rodríguez Molina, B. QORG-E6-C
Rodríguez Ramírez, M.E. EDUQ-P19-O
Rodríguez Ramírez, R.I. QMAT-P3-C
Rodríguez Rivera, M.A. QMAT-P4-O
Rodríguez Salazar, R.B. EDUQ-P11-C, EDUQ-P12-C
Rodríguez Sierra, J.C. BTEC-E1-C
Rodríguez Tovar, A. QMED-P9-O
Rodríguez Villar, K. QMED-P5-C, QMED-P6-C, QMED-E7-C
Rojas Hernández, A. Simposio 1, QANA-P3-C, QSML-E8-C
Rojas Lima, S. QORG-P2-C, QORG-E16-C
Rojo Gómez, E.G. QOME-P1-C
Roldan Armas, R. QAMB-P3-O
Roldan Robles, M.A. QMED-E3-C
Román González, S.A. Curso Pre-Congresos 2, QBIO-P1-O
Román Marín, L.U. QPNT-P3-O
Román Torres, J. QMAT-P1-O
Romero Álvarez, I. QPNT-E1-C
Romero Álvarez, J.G. Taller 7
Romero Ceronio, N. EDUQ-P24-O, EDUQ-P28-C, QORG-E9-C, QORG-E15-C
Romero Ibarra, I.C. Simposio 5
Romero Martínez del Sobral, M.A. Simposio 5
Romero Romero, F. QMED-E2-C, QMAT-E6-C, QMAT-E8-C
Romero Romo, M. QAMB-E1-C, ELEQ-E3-C
Romo Islas, G. QINO-E10-C
Romo Pérez, A. QORG-P6-O
Roque de la O, N. ELEQ-P5-C
Rosales Hoz, M.J. QOME-P1-O, QOME-P1-C, QOME-P2-C, QINO-P5-O
Rosales Velázquez, C.A. QSUS-P10-C
Rosas Mejía, L.A. BTEC-E6-C
Rosas Rojas, N.K. FISQ-E1-C, FISQ-E2-C
Rosete Servitje, L. QMAT-E6-C
Rueda Soriano, E. QOME-E3-C, QMAT-P4-O
Ruiz Azuara, L. QMED-P2-O, QBIN-P1-C, QBIN-E2-C, QMED-P4-O, QBIN-P2-O, QMED-P4-C
Ruiz Duran, R. BTEC-E5-C
Ruiz Pérez, A. QMED-E8-C
Ruiz Ruiz, F.G. QMED-E6-C
Ruiz Sánchez, I.B. QORG-P4-O
- S**
Saade, H. QPOL-P1-C
Sáenz Galindo, A. QSUS-E6-C, QORG-E14-C
- Salamanca Delgadillo, J.C. QPNT-P4-O
Salazar Falcón, J. ELEQ-E1-C
Salazar P, V. QOME-E3-C
Salazar Santillán, A. QAMB-E3-C, QAMB-E4-C
Salazar, V. QOME-P3-O
Salcedo Luna, M. QMAT-P1-C, QMAT-P2-C
Salcedo Velasco, J. EDUQ-P13-O
Saldaña Yañes, B.L. EDUQ-E7-C
Saldívar González, F.I. EDUQ-E2-C
Saldívar Hernández, A.L. Taller 7
Salgado Escobar, I. BTEC-E2-C, BTEC-E4-C
Salgado Zamora, H.J. QMED-P8-C
Salinas Palafox, L. CATL-E3-C
Salomón Flores, M.F. QSML-E2-C
Sánchez Arroyo, H. QPNT-P6-C
Sánchez Bejarano, A. EDUQ-P27-C
Sánchez Cabrera, G. QOME-E2-C, QOME-P1-O, QOME-P1-C, QINO-P3-O
Sánchez Cervantes, E.M. Simposio 5
Sánchez Hernández, A.A. QAMB-P2-O
Sánchez Luna, P. QAMB-P1-C, QTyC-E3-C
Sánchez Martínez, M.C. EDUQ-P3-C, EDUQ-P4-C, EDUQ-P11-C, EDUQ-P12-C
Sánchez Mejía, L.Y. QMAT-E5-C
Sánchez Mendoza, C. EDUQ-P17-O
Sánchez Miranda, G. QORG-E4-C
Sánchez Morales, A.A. CATL-E2-C
Sánchez Nery, A.P. QBIN-E1-C
Sánchez Pérez, R. Curso Pre-Congresos 4
Sánchez Ríos, J.L. EDUQ-P3-C, EDUQ-P4-C, EDUQ-P11-C, EDUQ-P12-C
Sánchez Sánchez, A. EDUQ-E7-C
Sánchez Soriano, D.J. QAMB-P6-O
Sánchez Zavala, M. QMED-E3-C, QPNT-P7-C
Sandoval Minero, L. QORG-P15-C
Sandoval Ramírez, J. QORG-P14-O
Santacruz Gutiérrez, L. QORG-P10-C
Santacruz Olmos, C. QAMB-P1-C, QTyC-E3-C
Santamaría del Ángel, A. QBIO-P1-O
Santana Galeana, E.B. QPNT-P2-C
Santiago Sosa, O. FISQ-E1-C
Santillán Baca, R.L. Ganadora del Premio Nacional de Química "Andrés Manuel del Río", 2016. Área Académica en Investigación
Santillán, R. QORG-P10-O
Santos Díaz, M.S.C. BIOQ-E2-C
Santos Santos, E. EDUQ-P4-O, EDUQ-P8-O
Sartillo Piscil, F. Simposio 7, QORG-P5-O, QORG-P15-O
Segura Moctezuma, T. QORG-P3-C
Serment Guerrero, J. QMED-P4-C
Serrano Gómez, J. QAMB-P5-O
Serrano T, O. QOME-P2-O
Serrato Pérez, J.A. QMED-P3-O
Sifuentes Treviño, M. QSUS-E6-C
Silva Cuevas, C. QORG-P8-O, QORG-P1-O, QORG-E11-C
Silva López, J. QAMB-P1-C, QTyC-E3-C
Silva Pizarro, A.A. EDUQ-E3-C
Solano Ramírez, N. QMAT-E4-C
Solórzano Flores, J.L. QMAT-E6-C
Solórzano Maldonado, K. QPNT-E2-C
Soria Arteché, O. QMED-E7-C, QMED-P5-C, QMED-P6-C
Soto Ayala, R. EDUQ-P2-O
Soto López, I. EDUQ-P21-C, QMAT-E4-C, QSUS-E3-C
Soto Rodríguez, D.L. QAMB-E2-C
Soto Téllez, M.L. QMAT-P1-C
Suárez Castillo, O.R. QORG-P13-C, QORG-P13-C, QPNT-P7-C, QMED-E3-C, QOME-P4-O
Suárez Cerda, F.J. Premio a las Mejores Tesis de Licenciatura en Ciencias Químicas Rafael Illescas Frisbie, 2016
Suárez L., Y. BTEC-E4-C
Suárez Pedraza, M.V. EDUQ-E7-C
Suárez Piña, J. EDUQ-P18-C
Suárez Piña, J. Simposio 4
Suárez Rojas, A. QPOL-E6-C, QAMB-E7-C, QPNT-P10-C
Suárez Torres, S. EDUQ-P4-O, EDUQ-P8-O
Sustaita Torres, I.A. EDUQ-P5-C
Suszek Vidales, S.S. QORG-P12-O
- T**
Talanquer, V. Plenaria 5, Simposio 4
Tamariz Mascarúa, J. Simposio 7

Tamariz, J. QORG-P5-C,QORG-P17-C,QORG-P18-C
 Tapia Benavides, A. QORG-E2-C
 Tapia Pineda, A. QORG-E11-C,QORG-P1-O,
 Tarín Ramírez, J.M. EDUQ-P11-C, EDUQ-P12-C
 Tejeda Aguayo, L.S. QORG-E10-C
 Téllez Ortiz, M.E. EDUQ-P27-C
 Temich Escribano, J.C. QPNT-P5-C
 Terron Tizatl, J. QALI-E1-C
 Teutli León, M. QAMB-P2-O
 Tiburcio Domínguez, I.B. QBIO-P1-O
 Tijerina Menchaca, R. QAMB-E3-C,QAMB-E4-C
 Tinajero Delgado, V. QMED-P7-O
 Tlahuext, H. QORG-E2-C,QMED-P1-C
 Tlahuextl, M. QORG-E2-C
 Togno Latour, G. BIOQ-E3-C
 Tolentino Zongua, Y. QORG-E18-C
 Torrens Miquel, H. QINO-E6-C, QINO-E7-C, QINO-E8-C, QINO-E9-C, QS-
 ML-E5-C, QINO-E10-C, QINO-E11-C, QINO-P4-O
 Torres Blancas, T. QSML-E2-C
 Torres Cosío, V. EDUQ-P5-C
 Torres Dosal, A. QAMB-P6-O
 Torres González, J. ELEQ-P4-C
 Torres Huerta, A. QINO-P1-O, QSUS-P1-O, QINO-P2-C
 Torres Jaramillo, J. QMED-P9-O
 Torres Reyes, A. QSUS-P2-C, QSUS-P1-C
 Torres Rodríguez, L.M. EDUQ-P14-C, ELEQ-P3-O, ELEQ-P5-O
 Torres Valencia, J.M. QPNT-P3-O, QORG-E18-C, Simposio 7
 Toscano, R.A.
 Tovar Jiménez, X. BTEC-P2-C, BTEC-P3-C
 Tovar Miranda, R. QORG-P6-C, QORG-P7-C
 Tratras Contis, E. Taller 2
 Trejo Irigoyen, A.R. QAMB-P4-O
 Trejo Sánchez, B. QMED-E5-C
 Treviño Hernández, A.A. QAMB-E3-C, QAMB-E4-C
 Trigos, A. QTyC-P3-O
 Trinidad Velasco, R. EDUQ-P8-O
 Trujillo Ferrara, J.G. QMED-P4-O, QORG-P6-C, QORG-P7-C
 Trujillo Hernández, K. QINO-E5-C
 Trujillo Serrato, J.J. QMED-P1-O
 Trujillo Valdivia, A. QAMB-E12-C
 Turcio García, L.A. QSML-E5-C
U
 Ugalde Meza, L. EDUQ-E3-C
 Ulloa, R. FISQ-P3-C
 Uranga Quireza, R. QMAT-E6-C
 Urbina González, H.M. FISQ-E3-C
 Uresti Maldonado, M.A. EDUQ-P27-C
 Uribe Estanislao, G.V. QPNT-E1-C
V
 Valadez Vega, M.C. BIOQ-E1-C
 Valdés Martínez, J. QSML-P2-C
 Valdivia López, M.A. QALI-P3-O
 Valenzuela Arellano, M.C. EDUQ-P1-O
 Valenzuela Sánchez, I. QAMB-P8-O
 Valera Orozco, B. QANA-P1-C
 Valiente Barderas, A. EDUQ-P21-O
 Varela Guerrero, V. QPNT-E3-C, QMAT-E1-C, QPNT-E6-C, QMAT-E5-C, QMAT-
 E6-C, QMAT-E1-C, QMED-E2-C, QPOL-E2-C, QMAT-E8-C
 Varela Toribio, M.T. QINO-E2-C
 Vargas Bernal, R. QMAT-E9-C, QMAT-E10-C
 Vargas Corona, A.C. QPNT-E3-C
 Vargas Martínez, M.G. Curso Pre-Congresos 6
 Vargas Radillo, J.J. QPNT-P4-O
 Vargas Rodríguez, G.I. EDUQ-P17-C, EDUQ-P9-C, FISQ-E4-C, BTEC-E6-C, Q-
 MED-E8-C, QALI-E3-C
 Vargas Rodríguez, Y.M. EDUQ-E11-C, Simposio 4, EDUQ-P9-C, FISQ-E4-C,
 EDUQ-P17-C, EDUQ-P18-C, EDUQ-P27-O, BTEC-E6-C, QMED-E8-C, QALI-E3-C
 Vargas Solano, Z. EDUQ-P7-O
 Vázquez Arenas, J. QTyC-P2-O
 Vázquez Cabañas, A.K. QSUS-E4-C, QSUS-E7-C
 Vázquez G., R.A. QOME-E3-C
 Vázquez García, R. QMAT-P1-O, QMAT-P4-O
 Vázquez Garrido, I. CATL-E3-C
 Vázquez Huerta, G. ELEQ-P5-C, ELEQ-E3-C
 Vázquez Martínez, A.L. BTEC-E5-C, BTEC-E6-C
 Vázquez Martínez, J.A. QORG-P10-C
 Vázquez Rodríguez, J.S. QAMB-E11-C
 Vázquez Sánchez, A. QORG-P16-C, QTyC-P6-C
 Vázquez Valdivia, V. QORG-P5-O, QORG-P15-O
 Vázquez Valenzuela, M.F. EDUQ-E9-C
 Vázquez, O. QCyS-E1-C
 Vega Del Pilar, E.X. QANA-E5-C
 Vega Escamilla, A. ELEQ-P5-O
 Vega Sánchez, P. QSUS-E1-C
 Vela Cauich, A.M. QALI-P4-C
 Velasco Bejarano, B. BTEC-E5-C, BTEC-E6-C, QMED-E8-C, QALI-E3-C
 Velásquez Hernández, M.J. QSUS-P1-O, QINO-P1-O, QINO-P2-C, QINO-P6-C
 Velázquez Álvarez, E. QMED-E2-C
 Velázquez Carmona, M. QINO-E4-C
 Velázquez Castillo, R.V. QSML-P2-C
 Velázquez González, C. QMED-E3-C
 Velázquez Jiménez, R. QPNT-P3-O
 Velázquez Montes, I. QSUS-P10-C
 Velázquez Narváez, B.G. EDUQ-P8-O
 Vélez Arvizu, J.J. QMED-P6-O
 Vélez Reséndiz, J.M. QMED-P6-O
 Velueta Viveros, M. QORG-P13-O
 Vera Mercado, D.J. QMED-P9-O
 Vera Yépez, M.L. QANA-P2-O
 Verduzco Ramírez, A. QBIN-P1-C
 Vergara Arenas, B. QMAT-P3-C, QMAT-E3-C, QSML-E5-C
 Viadiu, H. Plenaria 7
 Victoria Ayala, J. QMAT-E8-C
 Victoria Valenzuela, D. QPOL-P4-O
 Vicuña Gómez, D.M. EDUQ-E10-C
 Vicuña Rosales, E. BIOQ-E1-C
 Vidó García, F.A. QAMB-E12-C, QAMB-E11-C
 Villagómez Guzmán, A.K. QPNT-P5-O
 Villágoz Ibarra, J.R. BTEC-P1-O, BIOQ-E1-C, QORG-E18-C
 Villalobos García, R. QALI-E3-C
 Villanueva Ibáñez, M. BTEC-P1-C, BTEC-P2-C, BTEC-P3-C
 Villanueva Martínez, B.O. QANA-E5-C
 Villarejo Sáenz, M.C. QORG-P11-C
 Villegas, A. QMAT-P5-O
 Viniegra Ramírez, M. EDUQ-P19-C
 Vite Chávez, O. EDUQ-P5-C
W
 W Stephan, D. Plenaria 8
X
 Xoxocotla Tenorio, R.A. QMAT-E7-C
Y
 Yaghi, O. Plenaria 1
 Yañez Cruz, M.G. BTEC-P2-C
 Yañez Soto, B. ELEQ-P3-O
 Yatsimirski, A. Simposio 8
 Yépez Mulia, L. QMED-E7-C, QMED-P5-C
 Yépez Mulia, L. QMED-P5-C
Z
 Zambrano Zaragoza, M.L. QALI-E3-C
 Zamudio Medina, A. QORG-E6-C
 Zamudio Rodríguez, J.D. QNUC-E3-C
 Zapata Arteaga, O. QMAT-P4-O
 Zárate Naranjo, E. QANA-E7-C
 Zeferino Díaz, R. QORG-P14-O
 Zelada Guillén, G.A. QSML-E1-C, SIMPOSIO, QANA-P1-O
 Zelada Guillén, G.A. Simposio 8
 Zendejas Torres, S.L. EDUQ-P9-C
 Zuleta Prada, H. QPNT-P6-C, QALI-P5-C
 Zuno Cruz, F.J. QOME-E2-C, QOME-P1-O, QOME-P1-C
 Zúñiga Estrada, E. QORG-P13-C
 Zúñiga Grajeda, V. QSUS-P1-O
 Zúñiga Lemus, O. QSML-P1-C
 Zúñiga Pérez, I. Taller 1

TE INVITAMOS A PUBLICAR EN:

EL JOURNAL OF THE MEXICAN CHEMICAL SOCIETY (J. MEX. CHEM. SOC.)

Es una revista de publicación trimestral, en inglés y que acepta contribuciones de todas las áreas de la química y de diferentes partes del mundo.

Se ha trabajado para incrementar el nivel y calidad de los artículos publicados, a través de un equipo editorial de alto nivel, con Editores Asociados especializados y expertos en diferentes ramas de la química.

Actualmente forma parte del catálogo de revistas Indexadas de CONACYT, anteriormente Índice de Revistas Mexicanas de Investigación Científica y Tecnológica, desde hace más de una década, además de formar parte del catálogo de SciELO México.

Recientemente Journal Citation Reports (Thomson Reuters) publicó el listado de las revistas con Factor de Impacto para el 2015, siendo el de nuestra revista de 0.722, el índice más alto reportado para esta revista.



BOLETÍN DE LA SOCIEDAD QUÍMICA DE MÉXICO (BSQM)

Es una revista cuatrimestral abierta y plural con carácter divulgativo, diseñado para combinar el rigor científico y la práctica profesional con un lenguaje asequible y de lectura agradable. El Boletín publica entrevistas, comentarios, informes, artículos, ensayos, cartas (Cartas al editor y correcciones, comentarios), noticias, anuncios, y reseñas, proporcionando un lugar para el intercambio de ideas, recursos y noticias relevantes para la comunidad química.

Programas Académicos AAQ



LICENCIATURA EN **QUÍMICA**

LICENCIATURA EN **QUÍMICA DE ALIMENTOS**

MAESTRÍA EN **QUÍMICA**

DOCTORADO EN **QUÍMICA**

- Tipo Tradicional
- Tipo Directo

DOCTORADO EN **CIENCIAS AMBIENTALES**

- Tipo Tradicional
- Tipo Directo

DOCTORADO EN **CIENCIAS DE LOS ALIMENTOS Y SALUD HUMANA**

- Programas de Licenciatura acreditados por CIEES.
- Programas de Posgrado reconocidos por el PNPC-CONACyT, con una orientación a la investigación en áreas tales como:

1) Físicoquímica, 2) Química Analítica, 3) Química Ambiental, 4) Química Inorgánica, y 5) Ciencia de los Alimentos y la Salud Humana

Mayor Información:

<http://www.uaeh.edu.mx/campus/icbi/investigacion/quimica/index.html>

Instituto de
Ciencias Básicas
e Ingeniería
ICBI

Área
Académica
de **Química**



D.R. © Sociedad Química de México, A.C. “La química nos une”

Esta es una publicación que contiene los trabajos en extenso de todos los participantes al 51° Congreso Mexicano de Química, y 35° Congreso Nacional de Educación Química realizado en la “Ciudad del conocimiento”, de la Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, del 28 de septiembre al 1° de Octubre, de 2016, en la ciudad de Pachuca de Soto, Hidalgo, México.

Es una recopilación de 400 trabajos profesionales y estudiantiles de todas las áreas científicas y de investigación de la Química, con la participación de 5 países y de 27 estados de la República Mexicana que consideran un total de 1136 autores, además se incluyen las 8 plenarias internacionales, 9 simposios, 8 cursos pre-congresos, 10 talleres, 1 presentaciones de libros, los 6 premios nacionales por la labor química a estudiantes y profesionales del gremio (3 Premios Nacional “Andrés Manuel del Río y 3 Premios Nacionales 2016 a las mejores Tesis de Licenciatura, Maestría y Doctorado en Ciencias Químicas "Rafael Illescas Fresbie"). Para consultar más estadísticas del congreso, consultar la página web nuestra Numeralia 2016.

Toda la información obtenida será protegida bajo nuestra declaración de confidencialidad y protección de datos privados, consultar en nuestra página el [aviso de privacidad](#).

Las ideas y opiniones escritas en las 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 investigación ni de los resultados de las mismas, contenidas en este volumen.

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.

En ningún caso se entenderá que se concede licencia alguna o se efectúa renuncia, transmisión, cesión total o parcial de dichos derechos ni se confiere ningún derecho, y en especial, de alteración, explotación, reproducción, distribución o comunicación pública sobre dichos contenidos, sin la previa autorización expresada por la Sociedad de Química de México o alguno de los titulares correspondientes a cada trabajo.

Para consultar o citar alguna parte de un trabajo se requiere autorización de los autores; si es de su interés utilizar la información aquí contenida, por favor póngase en contacto con los autores a través de la cuenta de correo electrónico que viene al principio de cada trabajo.

El uso del material será exclusivamente para fines educativos e informativos, y cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

Se prohíbe la reproducción o impresión parcial o total, esta publicación no puede ser reproducida ni en su todo ni en sus partes, ni registrada en o transmitida por un sistema de recuperación de información, en ninguna forma ni por ningún medio sea mecánico, fotoquímico, electrónico, magnético, electro-óptico, por fotocopia o cualquier otro, sin la autorización por escrito del titular de los derechos.

2016
Pachuca, Hidalgo



Para citar alguna parte de esta publicación seguir la recomendación de las Norma de citación APA¹

EL CONGRESO O ALGUNA CONFERENCIA

Nombre del congreso, conferencia o reunión, Número de la conferencia, año y lugar de realización de la reunión (entre paréntesis), Título de la obra, Lugar de publicación, Editorial, Fecha de publicación, Área o Sección, Paginación

CONGRESO Mexicano de Química (51°, 28-Sep a 1°-Oct, Pachuca de Soto, Hidalgo. México). Síntesis y actividad de Qu...s, Culiacán, Sinaloa, Sociedad Química de México A.C, 2016. Química Orgánica, 599 pp.

- **DOCUMENTO PRESENTADO A UN CONGRESO O REUNIÓN**

Autor(es), Título del documento. En: seguido de nombre de la reunión, número, año y lugar de realización de la reunión (entre paréntesis), Título de la obra, Lugar de publicación, Editorial, Fecha de publicación, Área o Sección, Paginación, ISSN.

GUTIÉRREZ, Pedro, HERNÁNDEZ, Irma. Memorias de Química Orgánica, En: CONGRESO Mexicano de Química (51°, 28-Sep a 1°-Oct, Pachuca de Soto, Hidalgo. México). Síntesis y actividad de Qui..., Culiacán, Sinaloa, Sociedad Química de México A.C, 2016. pp. 495-506.

- **HACER REFERENCIA EN GENERAL DE LAS MEMORIAS EN LA USB O PÁGINA WEB**

Autor(es), ya sea institución o persona, Tipo del documento, Título del medio [entre corchetes], Lugar de publicación, Editorial, Fecha de publicación, ISSN + Página web

Sociedad Química de México, A.C. Boletín, Memorias del 51° Congreso Mexicano de Química y 35° Congreso Mexicano de Educación Química [USB], 28-Sep a 1°-Oct, Pachuca de Soto, Hidalgo. México, Recuperado de <http://sqm.org.mx/>

Esta publicación se encuentra disponible en <http://sqm.org.mx/>, como en nuestras redes sociales Facebook [Sociedad Química de México](#)

ISSN en trámite.

Sociedad Química de México A.C.

“La química nos une”

México, Distrito Federal, 2013.

Barranca del Muerto 26 (Esq. Hércules),

Col Crédito Constructor.

Delegación Benito Juárez, 03940.

Tel/Fax: 5662-68-23 y 5622-68-37

Email: congresos@sqm.org.mx

Página Web. <http://www.sqm.org.mx/>

© Sociedad Química de México, A.C

Favor de consultar nuestro aviso de privacidad en <http://sqm.org.mx/>

¹ Universidad Autónoma Metropolitana, Biblioteca Digital, (2013) Citar recursos impresos y otros - Normas APA 2013, Recuperado el 5 de agosto de 2013 en <http://goo.gl/ncEROP>



51° CONGRESO MEXICANO DE QUÍMICA
35° CONGRESO NACIONAL DE EDUCACIÓN
QUÍMICA

SOCIEDAD QUÍMICA DE MÉXICO, A.C.

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE HIDALGO

“LA QUÍMICA NOS UNE”

**CURSOS PRE-
CONGRESO**

2016

Química Hidalgo

51° Congreso Mexicano de Química
35° Congreso Nacional de Educación Química

Curso Pre-Congresos

1. Cromatografía de Líquidos acoplado a Espectrometría de Masas en la Época Moderna.

Imparte: Q.F.B. Guadalupe Miranda Zaragoza, SCIEX

Capacidad: 40 personas

Horario: miércoles 28 de septiembre de 9 a 14 horas

Salón 1 de la capilla (Edificio A)

Objetivo:

Curso introductorio a la técnica analítica de LC-MS/MS, proporcionándole al participante la información básica, acerca de la metodología y evolución de los procesos regulatorios para contar con métodos cromatográficos más específicos y robustos.

Requisitos:

Cada asistente deberá llevar:

- Laptop (de preferencia con sistema operativo Windows) y un dispositivo de almacenamiento USB

El asistente aprender las Bases teóricas de la técnica de Espectrometría de Masas acoplado a Cromatógrafo Líquido

Más del curso

- I. Introducción a la Cromatografía
- II. Diferencias entre separaciones HPLC y UHPLC
- III. Mecanismos de Separación HPLC acoplado Espectrometría de Masas
- IV. Modos de Ionización a Presión Atmosférica
- V. Métodos de Adquisición de Datos (Tipos de Escaneo)
- VI. Reporte de Resultados

Recomendado como lectura previa en línea, libre:

<https://www.jic.ac.uk/services/metabolomics/topics/lcms/why.htm>

<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC2643089/>

Más de la expositora:

Químico Farmacéutico Biólogo, egresada de la Universidad Femenina de México. Desde sus inicios estuvo en contacto con análisis químicos y físicoquímicos en la rama farmacéutica en diversas empresas, como analista química, analista de validación de procesos y métodos analíticos, hasta llegar como encargada de instrumentación analítica. Posteriormente se especializó en sistemas de cromatografía Líquida como ingeniera de servicio, pasando como coordinadora de entrenamientos y para soporte técnico de este sistema. En SCIEX, la Q. Miranda, se especializó más en el desarrollo de métodos analíticos de HPLC-Masas, fungiendo como responsable de entrenamientos, capacitación, demostraciones, cursos y otros como Field Applications Specialist.

2016

Curso pre-Congreso

2. Interpretación de espectro de masas de proteínas

Imparte: Dr. Sergio Agustín Román González,
Subdirección de desarrollo de aplicaciones clínicas,
INMEGEN

Capacidad: 40 personas

Horario: miércoles 28 de septiembre de 9 a 14 horas

Salón 2de la capilla (Edificio A)

Objetivo: Familiarizar a los participantes con los espectros de fragmentación así como son su interpretación.

Requisitos: • Laptop

Más del curso:

- 1.- Proteómica: Principios y generalidades.
- 2.- Métodos de ionización y fragmentación de péptidos.
- 3.- Análisis e interpretación de datos mediante programas especializados.

Más del expositor

El C a Dr. Román es Biólogo por la BUAP y realizo tanto su tesis de licenciatura como estudios de maestría bajo la dirección del Dr. Cesar Batista del IBT-UNAM en Proteómica de veneno de alacrán. Posteriormente realiza sus estudios de doctorado bajo la dirección del Dr. Roberto Arreguín en el IQ-UNAM en Proteómica de veneno de caracoles marinos. Actualmente es responsable de la Unidad de Proteómica del INMEGEN.



2016
Pachuca, Hidalgo

51º Congreso Mexicano de Química
35º Congreso Nacional de Educación Química

Curso pre-Congreso

3. Métodos de dinámica molecular y análisis utilizando AMBER

Imparten:

Capacidad: 40 personas

✓ **Dr. Rodrigo Galindo Murillo, Universidad de Utah**

✓ **Dr. Juan Carlos García Ramos, UNAM**

Horario: miércoles 28 de septiembre de 9 a 14 horas

Salón 3 de la capilla (Edificio A)

Objetivo: El curso estará enfocado principalmente al análisis de las simulaciones generadas y el manejo de la paquetería AMBER.

Los asistentes aprenderán los pasos para construir un modelo de ADN, correr una simulación de Dinámica Molecular y realizar el análisis detallado de la trayectoria generada, todo esto utilizando el programa AMBER

Requisitos:

Cada asistente deberá llevar:

- Laptop (de preferencia con sistema operativo Windows) y un dispositivo de almacenamiento USB
- El software utilizado será proporcionado durante el curso.

Se recomienda que los asistentes tengan experiencia previa con algún tipo de paquetería de simulación (AMBER, NAMD, CHARMM, GROMACS, etc.) y conocimiento del manejo del sistema operativo LINUX.

Más del curso

- ✓ Instalación de paquetería.
- ✓ Bienvenida, introducción
- ✓ Introducción a la dinámica molecular.
- ✓ Introducción al programa de simulación de AMBER
- ✓ Tutorial No. 1 Creando la simulación de ADN
- ✓ Campos de fuerza de AMBER para ADN y ARN
- ✓ Tutorial No. 2 Análisis de la trayectoria de ADN (Visualización)
- ✓ Introducción a ácidos nucleicos y sus características estructurales
- ✓ Tutorial No. 3 Análisis de la trayectoria (RMSD, fluctuaciones atómicas, ángulos diedros, distribución conformacional del esqueleto del ADN y visualización)
- ✓ Fotografía de grupo y despedida.

Más del expositor:

El Dr. Galindo-Murillo realizó sus estudios de doctorado en el Instituto de Química de la UNAM bajo la supervisión del Dr. Fernando Cortés-Guzmán, enfocándose al estudio de interacciones específicas de fármacos en ácidos nucleicos, utilizando herramientas de Dinámica Molecular y el análisis de la topología de la densidad electrónica. Actualmente se encuentra realizando una estancia posdoctoral en el Departamento de Química Medicinal de la Universidad de Utah, USA en el grupo de investigación del Prof. Thomas Cheatham, uno de los creadores originales del programa de modelado AMBER.



Curso pre-Congreso

4. Como hacer búsquedas efectivas para encontrar la solución a problemas Químicos

Imparten:

Capacidad: 40 personas

✓ **Dr. Carlos Antonio Rius Alonso,**

Facultad de Química. UNAM

✓ **Dr. Ricardo Sánchez Pérez**

Horario: miércoles 28 de septiembre de 9 a 14 horas

Salón 4 de la capilla (Edificio A)

Objetivo: Los asistentes aprenderán a usar las herramientas informáticas disponibles en internet

Requisitos:

Cada asistente deberá llevar:

- Laptop (de preferencia con sistema operativo Windows) y un dispositivo de almacenamiento USB
- El software utilizado será proporcionado durante el curso.

Más del curso

Desarrollar las habilidades intelectuales y las destrezas necesarias para localizar, recuperar y analizar la información química requerida en la resolución de los problemas químicos, tanto en el campo académico como industrial.

El asistente aprenderá a usar los diferentes recursos para la obtención eficiente de la información química.

Más de los expositores:

Dr. Carlos Antonio Rius Alonso

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)

Dr. Ricardo Sánchez Pérez

Profesional científico con fundamentos en Bioquímica y una trayectoria exitosa de colaboración entre institución académicas de investigación, compañías farmacéuticas de biotecnología y agencias regulatorias en Latino América.

Su grado de licenciatura es por la Universidad Autónoma de Baja California con mención honorífica, así como sus estudios de Maestría. Sus estudios de doctorado en Ciencias Bioquímicas lo realizaron en el Instituto de Biotecnología de la UNAM. Tiene publicaciones científicas en revistas internacionales como; Nature Biotechnology, Experimental Parasitology and Archives of Medical Research. Tiene más de 10 años de experiencia en Ciencia aplicada, en ABSciex&Agilent Tech. en la técnica de Espectrometría de masas acoplada a Cromatografía de Líquidos, en las áreas de Proteómica, Caracterización de Proteínas, Ciencias Forenses, Control de medicamentos, metabolismo y análisis de bebidas. También ha trabajado en Applied Biosystems y Merk Millipore en las áreas de Biología molecular y celular. En la actualidad es consultor de Elsevier, en el campo de ciencias de la vida para el uso de bases de datos y análisis de minería de datos en la región de Latinoamérica.



Curso pre-Congreso

5. Química Verde

Imparten:

- ✓ **Dr. Rene Miranda Ruvalcaba, FES-Cuautitlán, UNAM**
- ✓ **Dra. María Olivia Noguez Córdova, FES-Cuautitlán, UNAM**

Capacidad: 40 personas

Horario: miércoles 28 de septiembre de 9 a 14 horas

Salón 5 de la capilla (Edificio A)

Objetivo: Promover la filosofía de la química verde mediante la impartición de un curso teórico-práctico, y con ello crear conciencia en el ámbito académico respecto al cuidado del ambiente; contribuyendo a la difusión de este enfoque de la química, mediante la reducción y preferentemente eliminación de residuos.

Requisitos:

El asistente aprenderá, practicará y posteriormente promoverá en sus ámbitos laborales y sociales la química verde, relativamente, nueva filosofía de trabajo experimental.

Conocimientos previos: Bases de química orgánica e inorgánica.

Más del curso

Introducción. (1 hora)

Los doce principios de la química verde. (1 hora)

Panorama de la actualidad de la química verde. (1 hora)

Obtención de Nifedipina® mediante el protocolo de la química verde. (2 horas)

Más de los expositores

María Olivia Noguez Córdova

Química, Maestra en Físicoquímica, Dra. en Ciencias Químicas con mención honorífica-UNAM. Profesor de Carrera Asociado B en la FES Cuautitlán, 18 años de antigüedad; Artículos (4 Nacionales, 9 Internacionales). Coautora en 3 libros de Química Verde. 7 tesis licenciatura, 4 de ellas con temas relacionados a la química verde; Congresos (20 Nacionales, 6 Internacionales); Ponente en 3 Simposios de Química Verde Participante en los Talleres de Química Verde de los Congresos de la SQM. CURSOS EXTRACURRICULARES: 8 Nacionales y 6 Internacionales, todos con temática de Química Verde. Vocal Académica de SQM.

Dr. Rene Miranda Ruvalcaba

- Químico, Maestro, Doctor en Ciencias Químicas UNAM; Profesor Titular C FESC-UNAM 42 años antigüedad; nivel D PRIDE.- Reconocimiento Catedrático Universitario UNAM 2001.- Premio Nacional de Química 2001 Sociedad Química de México.- Investigador Nacional nivel III; - 54-Cursos Extracurriculares: 36-Química Verde (13 Internacionales y 23 Nacionales).- Arbitro de revistas indizadas- Presidente División Química Verde Sociedad Química de México - 115 publicaciones en revistas indizadas - 70 conferencias nacionales e internacionales (55 en Química Verde).- Tesis: 105 licenciatura, 15 maestría, 7 doctorado. Co-autor ocho libros (4 en Química Verde).

Curso pre-Congreso

6. Criterios de Validez del Modelo lineal en Química Analítica

Imparten: Dra. María Gabriela Vargas Martínez.
Laboratorio de Desarrollo de Métodos Analíticos
L-401, FES-Cuautitlán, Campo 1, UNAM

Capacidad: 25 personas

Horario: miércoles 28 de septiembre de 9 a 14 horas

Salón 6 de la capilla (Edificio A)

Objetivos:

- Conocer los postulados básicos del ajuste mediante la regresión por mínimos cuadrados y sus limitaciones, en el caso de modelos lineales para el análisis de datos Químicos.
- Aplicar los diferentes criterios estadísticos de validez para los modelos planteados (utilizando ejemplos de datos químicos obtenidos de diversas técnicas analíticas) que nos permitan obtener una alta calidad de predicción en las determinaciones de las muestras desconocidas.
- Aplicar las formas posibles de linealización (en los casos de datos heterocedásticos), además de plantear otros tipos de regresión como la regresión ponderada y el análisis de datos cuando hay error asociado en ambos ejes.

Requisitos:

Cada asistente deberá llevar:

- Laptop (de preferencia con sistema operativo Windows) y un dispositivo de almacenamiento USB
- El software utilizado durante el curso será Excel y/o Statgraphics, que deberá estar instalado previamente en el equipo de computo

2016
Pachuca, Hidalgo

El asistente aprenderá y Comprenderá los conceptos de modelo en Química, los principios fundamentales y limitaciones de la regresión lineal por mínimos cuadrados

Interpretar y evaluar usando modelos lineales datos químicos derivados de observaciones y mediciones obtenidas a través de técnicas instrumentales

Capacidad para seleccionar las condiciones adecuadas para la medición de curvas de calibrado tomando en cuenta las limitaciones químicas

Conocer otros tipos de regresiones para la resolución de problemas específicos con datos de química analítica.

Más del curso

- I. Modelos en Química Analítica
- II. Selección de intervalos lineales de la respuesta analítica y sus limitaciones
- III. Diseño de experimentación y sus replicas



- IV. Modelo de regresión lineal por mínimos cuadrados
- V. Supuestos del modelo de regresión lineal (linealidad, independencia, homocedasticidad, no colinealidad)
- VI. Detección de anómalos
- VII. Validez del modelo
- VIII. ANOVA con falta de ajuste
- IX. Linealización de datos homocedásticos
- X. Regresión con pesos
- XI. Modelos de regresión con error asociado en ambos ejes
- XII. Resolución de ejercicios con datos espectroscópicos, cromatográficos y de otras técnicas analíticas.

Más de los expositores

La Dra. Vargas es Profesora de tiempo completo con 24 años de antigüedad en FES-Cuautitlán, UNAM. Realizó sus estudios de posgrado en la Universidad de Masaryk, Rep. Checa, así como un posdoctorado en la Universidad Libre de Bruselas. Trabaja en el desarrollo de métodos analíticos utilizando la electroforesis capilar, cromatografía de líquidos y cromatografía de gases aplicados en estudios fundamentales y/o determinación de sustancias diversas presentes en alimentos, fluidos biológicos, medicamentos y muestras medioambientales. Otras áreas de incursión son la Quimiometría y el uso de otras técnicas como la absorción y emisión atómica, todas para la solución de problemas en el campo de la Química Analítica.

Pachuca, Hidalgo

51º Congreso Mexicano de Química
35º Congreso Nacional de Educación Química

Curso pre-Congreso

7. Elucidación estructural de Moléculas Orgánicas Usando Espectrometría de Masas MSⁿ, Espectrometría de Masas de Alta Resolución y Exactitud de Masa MS HR/AM.

Imparte: M. en C. Miguel Ángel Sánchez.
Gerente de HPLC y Líquidos Masas. Falcon División
Analítica

Capacidad: 30 personas

Horario: miércoles 28 de septiembre de 9 a 14 horas **Salón 7 de la capilla (Edificio A)**

Objetivo: Mostrar algunas herramientas que permitan entender la elucidación estructural de moléculas orgánicas usando espectrometría de masas.

El asistente aprenderá la Capacidad de elucidación de moléculas

Y obtendrá el conocimiento de aplicación de espectrometría de masas convencional y de alta resolución.

Conocimiento previo:

- I. Química general: Peso molecular, isotopía, composición elemental etc.
- II. Física general: Evaporación, plasma, masa, cargas etc.
- III. Química analítica básica.

Más del curso

- I. Fuentes de ionización en espectrometría de masas: ESI, APCI, APPI, EI, CI, DIP, DEP y DART
- II. Analizadores de masas: Cuadropolo, Trampa de Iones e Híbridos.
- III. Conceptos: Resolución, sensibilidad, MS, MS/MS, MS_n y MS HR/AM

La elucidación estructural de Nuevas moléculas es un reto importante en la Investigación Científica en múltiples áreas, ya sea en la Exploración de Nuevos fármaco, Identificación de metabolitos o biomarcadores, el Investigador en formación o altamente especializado tendrá que utilizar la tecnología disponible para entender algunos procesos químico o biológico.

La Espectrometría de Masas como herramienta tecnología es ya en la actualidad muy utilizada, es por eso que en este curso se abordarán, algunos conceptos básicos elucidación estructural que no permitirán entender los procesos automáticos que no brinda la tecnología más avanzada ya disponible en nuestros centros académicos y de investigación.

2016
Pachuca, Hidalgo

Curso pre-Congreso

8. Electrodos, mantenimiento, usos, tipos e importancia

Imparte: Q.F.B. Sofía Arias Gaytán. Asesor de Marca
Cole Parmer. EQUIPAR, S.A. DE C.V

Capacidad: 30 personas

Horario: miércoles 28 de septiembre de 9 a 14 horas

Salón 8 de la capilla (Edificio A)

Objetivo: Darle a los participante algunos tips para el cuidado y buen uso de sus electrodos de ph/conductividad/oxígeno disuelto, así como darles a conocer los diferentes tipos de electrodos y celdas que podemos ofrecerles

El asistente aprenderá Mayor conocimiento de los equipos y electrodos que utilicen o requieran para trabajar

Más del curso: Electrodos de pH, mantenimiento, uso, tipos e importancia

Más de la expositora

QFB. Sofía Arias Gaytán, Egresada de la UAM-Xochimilco, con una trayectoria de 26 años trabajando y apoyando a los investigadores en la elección de sus equipos y materiales para realizar sus trabajos de investigación. Asesor de marca en la Cía Equipar, empresa con más de 75 años de experiencia en la comercialización de productos científicos para una vida mejor. Me encargo de las líneas de producto Cole Parmer, Masterflex y Oakton, marcas con un amplio surtido de productos para apoyarles en casi todas de sus necesidades.

Pachuca, Hidalgo

51º Congreso Mexicano de Química
35º Congreso Nacional de Educación Química



51° CONGRESO MEXICANO DE QUÍMICA
35° CONGRESO NACIONAL DE EDUCACIÓN
QUÍMICA

SOCIEDAD QUÍMICA DE MÉXICO, A.C.
UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE HIDALGO
“LA QUÍMICA NOS UNE”

TALLERES

2016

Pachuca, Hidalgo



51° Congreso Mexicano de Química
35° Congreso Nacional de Educación Química

CONTENIDO

Taller 1.....	13
"Avances en Cromatografía de Gases Acoplado a Espectrometría de Masas.....	13
Taller 2 COORDINADO POR AMERICAN CHEMICAL SOCIETY (4 sesiones).....	13
1. Scientific Publishing and Presenting (Sesión 1).	13
2. Communicating Science to the Public (continuación, Sesión 2).....	13
3. Careers in Science (Continuación, Sesión 3).....	14
4. Selling your Science – Grantwriting (Continuación, Sesión 4).....	14
Taller 3 (DOS SESIONES)	16
2. Principios de modelado y similitud molecular (Sesión 1).....	16
Taller 4.....	17
Membranas Poliméricas, Propiedades y Aplicaciones.	17
Taller 5. "Introducción a la nomenclatura heterocíclica.".....	18
Taller 6 Degustación de vino	19
Taller 7 Desarrollo de Proyectos Colaborativos para el Aprendizaje de la Química	19



2016
Pachuca, Hidalgo

51º Congreso Mexicano de Química
35º Congreso Nacional de Educación Química



TALLER 1

"AVANCES EN CROMATOGRAFÍA DE GASES ACOPLADO A ESPECTROMETRÍA DE MASAS.

" Q. Ignacio Zuñiga Pérez. Asesor de Ventas en el Área de Cromatografía de Gases. Perkin Elmer de México S.A. M. en C. Emilio Eslava Plascencia. Perkin Elmer de México S.A.

Jueves 29 septiembre de 13:00 – 15:00, en el Salón de la capilla 8

TALLER 2 COORDINADO POR AMERICAN CHEMICAL SOCIETY (4 SESIONES)

Taller de varias sesiones

1. SCIENTIFIC PUBLISHING AND PRESENTING (SESIÓN 1).

Dr. Alfonso Gonzalez Montiel

Application and product development consultant (Plastics and Nanotechnology)

Jueves 29 septiembre de 13:00 – 15:00, en el Salón de la capilla 9

Dr. Gonzalez Montiel graduated as a Chemical Engineer from Universidad Iberoamericana in Mexico and holds a Masters and Ph.D. in Chemical Engineering from the University of Texas at Austin. He has thirty years of professional experience in research and development of polymers and polymer blends, working for companies such as GE Plastics, Solvay Polymers and Monsanto. He is a co-author in seventeen journal articles and five patent families.

He has served as a scientific advisor for the Fondo de Innovación Tecnológica (FIT) of the Secretaría de Economía and CONACYT, an evaluator for the NSF in the STTR program on Materials and Nanotechnology also, an evaluator for CONACYT on basic research initiatives in the nanotechnology field and as a National Researcher level one (SNI-Mexico) from 2004 to 2012.

- Objective: Discuss the process and ethics of publishing scientific research.
- Topics (Program): Disclosure types and tips; preparing key manuscript sections; peer review process; publishing ethics
- Abilities to develop: Writing technically; manuscript preparation

2. COMMUNICATING SCIENCE TO THE PUBLIC (CONTINUACIÓN, SESIÓN 2).

Bradley Miller, Ph.D. Director of the American Chemical Society (ACS) Office of International Activities

Jueves 29 septiembre, de 17:30 -19:30, en el Salón de la capilla 2

Bradley Miller, Director of the American Chemical Society (ACS) Office of International Activities, has worked for ACS since 1999 developing programs, products, and services to advance chemical sciences through collaborations in Africa, Asia, Europe, Latin America and the Middle East. At ACS, the world's largest single disciplinary scientific society, he works to create opportunities for chemistry to address global challenges through in-person and web-based scientific network development and research and educational exchange. In 2006 Miller was recipient of an NSF Discovery Corps Fellowship to catalyze



and sustain US/Brazil collaboration in chemistry of biomass conversions to biofuels. He has worked for university-based international programs, for a higher education association focused on principles of quality assurance for transnational educational offerings, and for a private voluntary organization dedicated to international allied-health sciences. With a Ph.D. from the University of Arizona (and research interests / experience in scientific, professional and academic mobility), a master's degree from the University of Northern Colorado and a baccalaureate degree from University of Virginia - Wise, Brad speaks French, Spanish and Portuguese and has published nine articles and book chapters.

- Objective: Teach scientists how to communicate with non-scientists, including government officials and the media.
- Topics (Program): Discuss communicating science generally; communicating to the public; thinking about audience; developing your message; and types of communication media
- Abilities to develop: Communication; communication to the public; using various methods of communication
- Previous knowledge (of the partaker): None required. All levels of scientist welcome.

3. CAREERS IN SCIENCE (CONTINUACIÓN, SESIÓN 3).

Lily Raines, PhD. Senior Associate/Global Projects Manager at the American Chemical Society in the Office of International Activities

Viernes 30 septiembre, de 13:00 – 15:00 , en el Salón de la capilla Número 8

Lily Raines is a Senior Associate/Global Projects Manager at the American Chemical Society in the Office of International Activities. She will become the new co-PI for the BOOST program and also manages the ACS Festival Series and Festival Training Institutes programs. She completed her Ph.D. in Biochemistry, Cellular, and Molecular Biology at the Johns Hopkins University School of Medicine in March 2016. She won a National Research Service Award (NRSA) Individual Predoctoral Fellowship (F31) from the National Cancer Institute (NCI) to support her graduate work. While completing her Ph.D. she acquired significant teaching experience, most notably through directing a course entitled “Effective Science Communication.” Her research is published in peer-reviewed journals and she has authored multiple pieces about science and scientific programs for the general public. Dr. Raines has been a member of the ACS since completing her undergraduate degree in Biochemistry and she is proficient in Spanish.

- Objective: Introduce participants to the four main areas of science careers and explain the differences between careers in academia, industry, government, and business.
- Topics (Program): Guide participants through self-assessment; discuss career options available for scientists; discuss the main four career areas of Academia, Industry, Government, and Business
- Abilities to develop: Skill assessment; interest assessment; career awareness
- Previous knowledge (of the partaker): Recommended for undergraduate and graduate students.

4. SELLING YOUR SCIENCE – GRANTWRITING (CONTINUACIÓN, SESIÓN 4).

Ellene Tratras Contis, Ph.D. Professor of Chemistry and Director of the Creative Scientific Inquiry Experiences (CSIE) program at Eastern Michigan University (EMU)

Viernes 30 septiembre, de 17:30 -19:30, en el Salón de la capilla Número 1

Ellene Tratras Contis is currently Professor of Chemistry and Director of the Creative Scientific Inquiry Experiences (CSIE) program at Eastern Michigan University (EMU). She has held several increasingly



responsible academic administrative positions as Faculty Administrative Intern, Women's Studies Director, Associate Dean and Dean Interim in the College of Arts and Sciences, Assistant Vice President in charge of Academic Services, and most recently Associate Vice President for Academic Affairs at EMU. As Associate Vice President she was responsible for Undergraduate Studies and Curriculum for the Division of Academic Affairs. Ellene earned her Ph.D. in analytical chemistry from the University of Michigan with her dissertation on the study on short-lived fission products using the gas jet method. She holds a BS degree in chemistry from Youngstown State University and an MS degree in chemistry from the University of Pittsburgh. She has directed six master's students in chemistry with an emphasis on the use of microcomputers in simulating instrumental methods, and in chemical education. She has published many peer-reviewed articles and has presented her work both nationally and internationally.

- Objective: Guide participants through the stages of preparing a research proposal to fund your laboratory.
- Topics (Program): Develop a research proposal. Over the workshop participants will go through an elevator speech on their project/product/idea (2-3 minutes); write a proposal summary /significance; go through proposal elements; develop a budget (how to partition according to funding authority); discuss institutional capabilities; review current / pending funding; and complete biosketches
- Abilities to develop: Grantwriting; defining research question; defining budgets
- Previous knowledge (of the partaker): Recommended for postdoctoral fellows and early-career scientists.



2016
Pachuca, Hidalgo

51º Congreso Mexicano de Química
35º Congreso Nacional de Educación Química



TALLER 3 (DOS SESIONES)

2. PRINCIPIOS DE MODELADO Y SIMILITUD MOLECULAR (SESIÓN 1)

Duración: 17:30-20:30 (3 horas) Dr. José Luis Medina Franco, Facultad de Química, UNAM Dra. Karina Martínez Mayorga, Instituto de Química, UNAM

Jueves 29 septiembre, de 17:30 -19:30, en el Salón de la capilla 3

SESION 2 viernes 30 septiembre, 17:30 -19:3, en el Salón de la capilla 2

Karina Martínez se graduó de la licenciatura en Química de Alimentos en 1998 y del doctorado en 2005, ambos por la UNAM. De 2005 a 2007 realizó una estancia posdoctoral con el Dr. Michael F. Brown en la Universidad de Arizona. En Agosto de 2007, se unió al Instituto Torrey Pines de Estudios Moleculares en Florida como Miembro Asistente y a partir de agosto de 2012 es Investigador Titular A de Tiempo Completo del Instituto de Química de la UNAM. Ha impartido clases en la Facultad de Química de la UNAM y en la Universidad La Salle. Ha realizado estancias de investigación en el Centro de Investigaciones Biológicas en Madrid, España, en la Universidad de Arizona, en la Clínica Mayo en Arizona y en el Mount Sinai Medical Center en Nueva York. Es miembro del SNI, nivel II.

José L. Medina se graduó de la licenciatura en Química en 1998 por la UNAM. Durante la licenciatura realizó estudios en la Universidad de Texas en Austin. En 1998 se ingresó a Procter & Gamble. Recibió el grado de Maestro en Ciencias en 2002 y el grado de Doctor en Ciencias en 2005, ambos por la UNAM. En 2005 ingresó a la Universidad de Arizona para realizar una estancia posdoctoral. En 2007, se unió como Investigador al Instituto Torrey Pines de Estudios Moleculares en Florida. Actualmente es Profesor de Carrera de Tiempo Completo en la Facultad de Química de la UNAM y es Investigador-Colaborador de la Clínica Mayo. Es miembro del Sistema Nacional de Investigadores, nivel II. Página del grupo de investigación: www.difacquim.com

REQUISITOS

- Los participantes traerán una laptop PC con el programa Datawarrior instalado. El programa se puede descargar libremente en <http://www.openmolecules.org/datawarrior/>

Objetivos del Taller: Introducir elementos básicos de modelado y similitud molecular

Contenidos o temática

1. Conceptos básicos de modelado molecular
2. Campos de fuerza y parametrización
3. Acoplamiento y dinámica molecular

Competencia a desarrollar : Elementos básicos de modelado molecular, criterios de selección de la metodología computacional, alcances y limitaciones

Principios fundamentales de cálculos de similitud molecular empleando conceptos de quimioinformática. Conocimiento y manejo esencial del programa DataWarrior.

Conocimientos previos

Cursos de Química Orgánica y Físicoquímica. Lectura del artículo Educación Química 2015 26:180-186 accesible en <http://dx.doi.org/10.1016/j.eq.2015.05.002>



TALLER 4

MEMBRANAS POLIMÉRICAS, PROPIEDADES Y APLICACIONES.

Dr. Joaquín Palacios Alquisira, FQ. UNAM

Viernes 30 septiembre, 17:30 -19:30, Salón de la capilla 3

El Dr. Joaquín Palacios Alquisira hizo estudios de postdoctorado en el Michigan Macromolecular Institute, donde trabajó en el grupo del Dr. Hans Elias. Su trabajo de investigación en el campo de la termodinámica de las disoluciones de polímeros, lo realizó en Akron University, USA, bajo la dirección del Dr. Donald McIntyre. En la década de los 80's organizó el Laboratorio de Físicoquímica Macromolecular de la Facultad de Química, en el cual junto con sus alumnos lleva a cabo sus trabajos de investigación. A la fecha se han graduado 19 doctores, 15 maestros en ciencias, 68 ingenieros químicos. El doctor Palacios es Miembro del Sistema Nacional de Investigadores, pertenece al Área II de investigaciones Químico-biológicas.

Profesor Titular en el Postgrado en Ciencia de Materiales, de Ingeniería Química, así como del programa de Maestría y Doctorado en Ciencias Médicas, Odontológicas y de la Salud

Requisitos: Los participantes llevarán una laptop

Objetivos del Taller: Presentar, discutir y aplicar principios fundamentales de la físicoquímica para entender los procesos de separación por medio de membranas poliméricas, seleccionar las técnicas de caracterización de las mismas, discutir las aplicaciones y las propiedades de estos materiales.

Contenidos o temática

- Ecuaciones de transporte aplicadas al estudio de membranas poliméricas.
- Mecanismo de disolución-difusión a través de membranas poliméricas.
- Relación permeabilidad-selectividad, en los procesos de separación de gases y líquidos.
- Criterios termodinámicos para la selección de membranas.
- Propiedades generales de las membranas.

Competencia a desarrollar: Los participantes construirán conocimientos, desarrollarán habilidades para entender el funcionamiento de las membranas poliméricas. Se toma en cuenta el concepto de sustentabilidad o sea cuidado del ambiente y empleo eficiente de energía.

Conocimientos previos: Conceptos básicos de termodinámica, química orgánica y polímeros.



TALLER 5. "INTRODUCCIÓN A LA NOMENCLATURA HETEROCÍCLICA."

Dr. Arturo Arroyo Razo. FES-C. UNAM

M. en C. Bernardo Francisco Torres

Viernes 30 septiembre, 17:30 -19:30, Salón de la capilla 4

Gabriel Arturo Arroyo Razo

Dr. Ciencias Químicas-UNAM y Profesor de Carrera Tit. B, Def. TC. y Jefe de la Sec. Quim Org.-FESC, SNI-Nivel 1, PRIDE-UNAM Nivel "B", 28 Artículos, Co-Autor de tres Libros, 25 trabajos en congresos internacionales, 57 nacionales, 12 tesis y 13 trabajos de servicio social, 81 cursos en Asignaturas de Química Orgánica y Productos Naturales para diversas licenciaturas y de maestría, 14 Cursos-Talleres de Química Verde para profesores, *Proyectos*: PAPIIT-UNAM, PAPIME-UNAM, CONACyT y Cátedras UNAM-FESC, Miembro de las comisiones para la revisión y creación de planes y programas de estudios y acreditación de las diversas carreras de Química de la UNAM-FESC, Miembro de: Comisión Dictaminadora de C. Químicas (UNAM-FESC), del buró de evaluadores CONACyT.

Bernardo Francisco Torres

Maestro en Ciencias y Profesor de Asignatura A TC. Definitivo UNAM-FESC antigüedad docente veintidós años, miembro de la Sociedad de Química de México desde 1993; asesor de cinco tesis de licenciatura, jurado en treinta y cuatro exámenes profesionales de licenciatura, ha presentado tres trabajos en congreso latinoamericanos; veinticinco trabajos en congresos nacionales, dos publicaciones internacionales y una nacional, ha sido responsable y colaborador en dos cátedras, ha tomado veinte cursos de formación académica; Once cursos y ha presentado doce trabajos en congresos nacionales relacionados al protocolo de la Química Verde. ha sido sinodal en treinta y nueve tesis de licenciatura, ha presentado cuatro conferencias.

Objetivos del Taller: Dar a conocer material didáctico-lúdico de apoyo para facilitar dar nombre a las entidades heterocíclicas monoanulares, con base en el Sistema de Häntzsch-Widman.

Contenidos o temática: Nomenclatura de entidades heterocíclicas monoanulares, con base en el Sistema de Häntzsch-Widman

Competencia a desarrollar: Facilitar la nemotecnia de prefijos y sufijos para la construcción de los nombres de sistemas heterocíclicos de tres a diez miembros.

Conocimientos previos:

- Conocimientos de básicos de la tabla periódica de los elementos.
- Conocimientos básicos de la nomenclatura de grupos funcionales en química orgánica.



TALLER 6 DEGUSTACIÓN DE VINO

Jesús Díez. Centro Enológico (15:30 a 18:00 hrs)

COSTO ADICIONAL:

Sábado 1 de octubre, 16:30 -18:30, Polideportivo Carlos Martínez Balmori, área infantil

TALLER 7 DESARROLLO DE PROYECTOS COLABORATIVOS PARA EL APRENDIZAJE DE LA QUÍMICA

Ing. Juan Guillermo Romero Álvarez-UNAM

Ing. Quím. Raquel López López

M. en C Ana Lilia Saldívar Hernández"

Sábado 1 de octubre, 16:30 -18:30, Salón de la capilla 1

Juan Guillermo Romero Álvarez. Es Ingeniero Químico de la Facultad de Química. Posee los diplomados en Historia del Arte en México por la Facultad de Filosofía y Letras y el de Educación Química por la Facultad de Química, ambas de la UNAM. Es profesor fundador del CCH, donde ha impartido cátedra desde 1971 y hasta 2015. Profesor titular B de tiempo completo en las asignaturas Química I, II, III y IV., en 2014 obtuvo la Catedra Especial Ignacio García Téllez. Se ha desempeñado, en la Dirección General y en el plantel Azcapotzalco del CCH y en otras dependencias de la UNAM en diversos puestos académico administrativos desde el 1990 hasta la fecha. Desde el año 2000 ha impartido alrededor de 20 cursos y diplomados en Estrategias de Aprendizaje Colaborativo a profesores de diferentes niveles en la CdMex y en diversos estados del país Ha presentado más de 40 ponencias, talleres y carteles en diferentes congresos, locales, nacionales e internacionales Ha publicado como autor o coautor aproximadamente 20 libros y artículos sobre Química, Historia del Arte y Trabajo Colaborativo. Ha impartido conferencias sobre Temas de Química, de Arte en México y sobre la importancia del Trabajo Colaborativo. Desde hace más de 20 años ha sido miembro de Sociedad Química de México.

Raquel López López cursó la licenciatura en Ingeniería Química en la Facultad de Química de la UNAM. Se ha desempeñado como profesora de Educación Secundaria en instituciones públicas y privadas, imparte las asignaturas Ciencias II y Ciencias III. Forma parte del grupo de trabajo del ing. Juan Guillermo Romero Álvarez con el cual ha participado en talleres, conferencias, cursos, diplomados y ponencias en diferentes eventos tanto nacionales como internacionales, específicamente en el campo del trabajo colaborativo en sus diferentes modalidades

Ana Lilia Saldívar Hernández es Química Farmacobióloga por la UAM. Obtuvo la Maestría en Ciencias Biológicas en la UNAM. Su Área de Interés es la Biología experimental. Ha asistido a Congresos Nacionales e Internacionales, tales como la XXII Reunión Bienal de la Asociación Latinoamericana en Reproducción Humana (ALIRH) en la República de Panamá. Publicaciones: Saldívar-Hernández, A, et al., (2015) *Human Sperm degradation of zona pellucida proteins contributes to fertilization*. *Reproductive Biology and Endocrinology*, 13(1) En el aspecto de la docencia es profesora de Química III y Química IV en la Escuela Nacional Preparatoria de la UNAM en los planteles 4 y 8.



Objetivos del Taller: Lograr la motivación de los alumnos para el aprendizaje de la Química al desarrollar un proyecto.

Contenidos o temática: A través de la lectura y comentarios, en ambiente colaborativo, de un texto sobre el aprendizaje por proyectos, elaborar un bosquejo de proyecto para el aprendizaje de algún tema de la asignatura.

Competencias a desarrollar

1. Conocimientos

1.1. Generales de Aprendizaje: Análisis Síntesis, Conceptualización

1.2. Académicos y vinculados a la materia; Desarrollo y profundización de conocimientos, destrezas y habilidades técnicas, etc.

1.3. Vinculados a la vida y al mundo profesional: Investigación e innovación de soluciones técnicas, Transferencia de conocimientos, y procedimientos generales y específicos a situaciones prácticas.

2. Habilidades y destrezas.

2.1. Intelectuales Pensamiento sistémico: Pensamiento crítico.

2.2. De comunicación: Manejo de información, Expresión oral y escrita.

2.3. Interpersonales: Trabajo en equipos, Respeto a los demás, Responsabilidad individual y grupal

2.4. Organización/ gestión personal. :Planificación y organización del trabajo. Diseño de investigación, Toma de decisiones

3. Actitudes y Valores

3.1. De desarrollo Profesional: Iniciativa, Constancia, Sistematización.

3.2. De compromiso personal: Responsabilidad personal y grupal, Conocimientos previos, Ser profesor de química de cualquier nivel

2016
Pachuca, Hidalgo

Congreso Mexicano de Química
Congreso Nacional de Educación Química



51° CONGRESO MEXICANO DE QUÍMICA
35° CONGRESO NACIONAL DE EDUCACIÓN
QUÍMICA

SOCIEDAD QUÍMICA DE MÉXICO, A.C.

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE
HIDALGO

“LA QUÍMICA NOS UNE”

2016

CONFERENCIAS PLENARIAS



51° Congreso Mexicano de Química
35° Congreso Nacional de Educación Química

CONTENIDO

Omar M. Yaghi.....	3
Stitching and Weaving of Molecules into New Materials.....	3
Dr. Drew Higgins,	4
"Synthesis strategies for surface and nanostructure engineering of alkaline-based oxygen reduction electrocatalysts and the implications for metal-air batteries."	4
Dra. Lydia Raquel Galagovsky	5
"Desafíos en la enseñanza de química. Resultados y propuestas desde investigaciones educativas",.....	5
Dr. Vicente Talanquer	6
¿Qué formas de pensar debemos desarrollar en nuestras clases de química?.....	6
Dr. Miguel Costas Basin.....	7
Correlación entre la estabilidad cinética y la flexibilidad térmica de las proteínas.....	7
Dr. Héctor Viadiu.....	8
"Crio-Microscopía Electrónica: una Revolución en la Bioquímica Estructural.".....	8
Dr. Douglas W Stephan.....	9
"FLP Chemistry: New Avenues in Synthesis and Catalysis".....	9



2016
Pachuca, Hidalgo

51º Congreso Mexicano de Química
35º Congreso Nacional de Educación Química



Omar M. Yaghi

University of California, Berkeley, Department of Chemistry

E-mail: yaghi@berkeley.edu

Web: <http://yaghi.berkeley.edu/>



BIOSKETCH:

Omar M. Yaghi is currently the James and Neeltje Tretter Chair Professor of Chemistry at UC Berkeley, and a Senior Faculty Scientist at Lawrence Berkeley National Laboratory. He is the Founding Director of the Berkeley Global Science Institute. He is also the Co-Director of the Kavli Energy NanoSciences Institute, and the California Research Alliance by BASF. His work encompasses the synthesis, structure and properties of inorganic and organic compounds and the design and construction of new crystalline materials. He is widely known for developing the principles of Reticular Chemistry and for discovering several extensive classes of new materials termed metal-organic frameworks, covalent organic frameworks, and zeolitic imidazolate frameworks. His early accomplishments in the design and synthesis of new materials have been honored by the Solid-State Chemistry Award of the American Chemical Society and Exxon Co. (1998) and the Sacconi Medal of the Italian Chemical Society (2004). His work on hydrogen storage was recognized by Popular Science Magazine which listed him among the 'Brilliant 10' scientists and engineers in USA (2006), and the US Department of Energy Hydrogen Program Award for outstanding contributions to hydrogen storage (2007). He was the sole recipient of the Materials Research Society Medal for pioneering work in the theory, design, synthesis and applications of metal-organic frameworks and the AAAS Newcomb Cleveland Prize for the best paper published in Science (2007). He is also the recipient of the American Chemical Society Chemistry of Materials Award (2009), Izatt-Christensen International Award (2009), United Kingdom's Royal Society of Chemistry Centenary Prize (2010), China Nano Award (2013), King Faisal International Prize in Science (2015), and Mustafa Prize in Nanoscience and Nanotechnology (2015).

STITCHING AND WEAVING OF MOLECULES INTO NEW MATERIALS

ABSTRACT:

The most important materials humanity has known are made entirely from either organic or inorganic components. Until recently the development of crystalline materials in which organic and inorganic are combined remained largely unexplored. This presentation will discuss the key developments in the discovery of new materials based on stitching and weaving organic and inorganic molecules into framework structures – the arts and sciences of Reticular Chemistry, and highlight how this class of new crystalline materials has come to represent the largest class of materials ever made and currently being pursued by academia and industry.

Specifically, the chemistry of metal-organic frameworks (MOFs) and covalent organic frameworks (COFs) is based on linking molecular building units into extended covalent porous crystals using covalent bonds such as M-O, C-O, B-O, and C-N. These new classes of materials have many applications related to energy storage, carbon dioxide capture and conversion, super capacitors, to mention few. This presentation will also focus on the making of MOFs and COFs by covalent chemistry as well as the post synthesis covalent modification of these to produce precisely designed interiors capable of selective carbon dioxide capture, water capture from air to produce fresh water, and catalysis. The idea of incorporating sequences of chemical information within MOFs and COFs to code for specific properties will be discussed.

Dr. Drew Higgins,

Stanford University

BIOSKETCH:

Postdoctoral Fellow at Stanford University, working under the supervision of Professor Thomas Jaramillo in the Chemical Engineering Department. He obtained his Ph.D. in Chemical Engineering from the University of Waterloo in July, 2015. His dissertation work was under the supervision of Professor Zhongwei Chen, during which time he spent nearly one year as a Visiting Scholar at the Los Alamos National Laboratory. His research focus pertains to electrocatalysis for clean energy technologies. He is very interested in all aspects of this field, including: (i) electrocatalysis design and synthesis; (ii) electrochemical performance evaluation; (iii) surface and structural characterization of electrocatalysts to establish activity descriptors from property-performance relationships; and (iv) electrochemical device design and integration. His current efforts are directed at understanding the electrochemical reduction of carbon dioxide, and developing new oxygen reduction reaction catalysts.



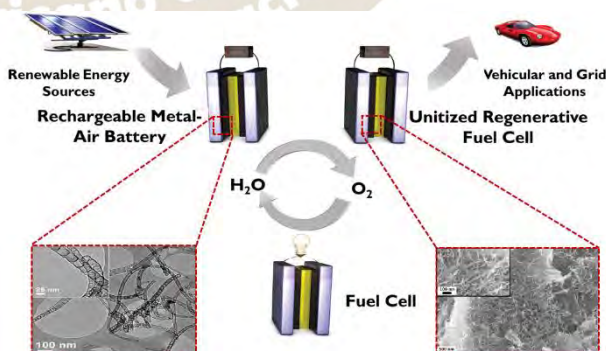
"SYNTHESIS STRATEGIES FOR SURFACE AND NANOSTRUCTURE ENGINEERING OF ALKALINE-BASED OXYGEN REDUCTION ELECTROCATALYSTS AND THE IMPLICATIONS FOR METAL-AIR BATTERIES."

KEYWORDS:

Electrocatalysis, energy storage, clean energy, oxygen reduction, metal-air batteries, fuel cells.

ABSTRACT:

Achieving a sustainable energy economy is among the biggest challenges of the 21st century. Electrochemical energy storage and conversion devices relying on oxygen reduction electrochemistry (i.e., rechargeable metal-air batteries, unitized regenerative fuel cells, alkaline fuel cells) have the potential to be integral components of clean energy infrastructures, as they boast zero emission operation, along with high theoretical efficiencies and energy densities. These systems, however, are currently not technologically viable at scale, primarily due to limitations with the current state of electrocatalyst technologies. This talk will focus on recent work in the field of oxygen reduction electrocatalyst development and how it pertains to rechargeable metal-air battery batteries and unitized regenerative fuel cells. These devices could be particularly useful for grid-scale energy storage, addressing the intermittency challenges associated with renewable power production (i.e., wind and solar). The first part of the talk will discuss the development of nanostructured carbon-based catalysts and their integration with oxygen evolution active metal-oxides, in a so-called "bifunctional" configuration. The second part will focus on silver-based catalysts, and more particularly design strategies to increase their activity towards oxygen reduction.



Dra. Lydia Raquel Galagovsky

*Centro de Formación e Investigación en Enseñanza de las Ciencias,
Facultad de Ciencias Exactas y Naturales Universidad de Buenos Aires,
Argentina*

SEMBLANZA

Licenciada y Doctora en Ciencias Químicas de la Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, de la Universidad de Buenos Aires, Argentina.

Investigadora en las áreas de Química Orgánica y de Enseñanza de las Ciencias.

En ambas áreas ha sido y es directora de proyectos de investigación y desarrollo, directora de tesis de grado y postgrado, autora o co-autora de 215 presentaciones a congresos, y de 106 publicaciones de investigación científica en revistas con referato nacionales e internacionales.

Es co-autora de 4 patentes nacionales y 5 internacionales, en el área de Química Medicinal.

Ha recibido 4 premios de Argentina por trabajos en el área de Educación en Ciencias.

Entre sus libros publicados en Argentina se encuentran: *Hacia un nuevo rol docente* (Troquel, 1993); *Redes Conceptuales. Aprendizaje, comunicación y memoria* (Lugar, 1996). *Química Orgánica. Fundamentos teórico-prácticos del laboratorio* (EUDEBA, 7ma. edición, 2003); *¿Que tienen de naturales las ciencias naturales?* (Biblos, 2008). *Didáctica de las Ciencias Naturales: el caso de los modelos científicos* (Lugar Editorial, 2011). Es directora de los libros *La Química en la Argentina* y *Química y Civilización* (de la Asociación Química Argentina, 2011).

Ha sido y es disertante y Profesora Invitada en numerosas universidades y eventos científicos de Argentina y de otros países.



"DESAFÍOS EN LA ENSEÑANZA DE QUÍMICA. RESULTADOS Y PROPUESTAS DESDE INVESTIGACIONES EDUCATIVAS",

PALABRAS CLAVE

Educación Química; Lenguajes Expertos; Obstáculos epistemológicos de Aprendizaje; Soluciones; Metabolismo de Hidratos de Carbono

RESUMEN

Un primer objetivo es presentar datos que muestran una situación crítica en la enseñanza de las ciencias naturales en el nivel de la escuela secundaria, y analizar sus posibles impactos.

Un segundo objetivo es presentar marcos teóricos que echan la luz sobre las dificultades de los estudiantes de Química para comprender la disciplina. Un breve análisis del "discurso de la Química" permite encontrar factores que traban la comunicación entre los docentes expertos y los estudiantes novatos.

Finalmente, se presentarán resultados sobre obstáculos epistemológicos de aprendizaje, provenientes de una investigación educativa en estudiantes universitarios de química sobre el tema "metabolismo de hidratos de carbono"

DR. VICENTE TALANQUER

Department of Chemistry and Biochemistry, University of Arizona. Tucson, AZ

SEMBLANZA

Vicente Talanquer obtuvo el Doctorado en Química en 1992 en la Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM). En esa fecha se integró al cuerpo académico de la Facultad de Química de la UNAM como profesor de tiempo completo. En el año 2000, se trasladó a la Universidad de Arizona en Tucson, donde en la actualidad se dedica a la investigación en educación química. Como docente e investigador ha publicado más de 100 artículos arbitrados de investigación en educación química y pensamiento docente, así como más de 10 libros de texto para la enseñanza de las ciencias en la escuela primaria y de la química y la física en la escuela secundaria. Vicente ha recibido varios premios por su trabajo en educación química otorgados por la UNAM, la Universidad de Arizona y la Sociedad Americana de Química.



¿QUÉ FORMAS DE PENSAR DEBEMOS DESARROLLAR EN NUESTRAS CLASES DE QUÍMICA?

RESUMEN

Los cursos tradicionales de química que se ofrecen a diversos niveles educativos, desde la secundaria hasta la universidad, tienden a presentar a la disciplina como conjuntos de conocimientos factuales y enciclopédicos, desconectados unos de otros. El énfasis en estos cursos se pone en la descripción y memorización de conceptos abstractos, así como en la aplicación de algoritmos para resolver problemas. Estos cursos no ayudan a los estudiantes a reconocer, entender, y aplicar las formas de pensar que guían el trabajo de los profesionistas de la química y que son de gran utilidad para resolver problemas relevantes en áreas tales como contaminación ambiental, salud, alimentación y desarrollo de nuevas fuentes de energía. En esta presentación se introducirá y discutirá una nueva forma de conceptualizar la enseñanza de la química que se aboca a desarrollar la comprensión de conceptos transversales e integradores y la aplicación de formas de razonamiento que caracterizan al pensamiento químico.

Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México

SEMBLANZA

Cursó la carrera de Ingeniería Química (1970-1975) y la Maestría en Físicoquímica (1976-1979) en la Facultad de Química de la UNAM. Realizó el Doctorado en Química (1980-1984) en la Universidad de McGill en Montreal, Canadá, donde también hizo una estancia posdoctoral (1985-1986). Se incorporó como profesor-investigador de tiempo completo en la Facultad de Química de la UNAM en 1987. Ha dirigido 18 tesis de licenciatura, 12 de Maestría y 6 de Doctorado. Ha impartido de manera ininterrumpida muchos cursos de teoría y de laboratorio en la Facultad de Química, así como cursos de posgrado. Actualmente es nivel 3 en el SIN. A la fecha cuenta con 108 publicaciones en revistas científicas internacionales con 2900 citas. Fue galardonado con la Distinción Universidad Nacional para Jóvenes Académicos (DUNJA) 1990 en el área de Investigación de Ciencias Exactas, con el Premio Nacional de Química Andrés Manuel del Río en Investigación (1992) y con el Premio Universidad Nacional en Docencia en Ciencias Exactas (2010). Su área de investigación es la bio-físicoquímica donde emplea los métodos experimentales y teóricos de la físicoquímica al estudio de sistemas bioquímicos. El propósito fundamental de sus investigaciones es avanzar en el conocimiento de las bases energético estructurales que determinan la estabilidad de las proteínas.



CORRELACIÓN ENTRE LA ESTABILIDAD CINÉTICA Y LA FLEXIBILIDAD TÉRMICA DE LAS PROTEÍNAS.

Keywords: físicoquímica de proteínas, estabilidad cinética, flexibilidad térmica, calorimetría, simulaciones de dinámica molecular

RESUMEN

La estabilidad cinética es un parámetro clave para comprender el comportamiento de las proteínas, y juega un papel crucial en el entendimiento de como la evolución ha logrado alcanzar un balance entre función y estabilidad a escalas de tiempo relevantes para las células. Usando una estrategia teórico-experimental que incluye simulaciones, ingeniería de proteínas y calorimetría, se demuestra que existe una correlación entre la estabilidad cinética y la flexibilidad térmica de las proteínas. Empleando como sistemas modelo las proteínas triosa fosfato isomerasas de dos parásitos, la estabilidad cinética fue determinada empleando calorimetría diferencial de barrido, mientras que la flexibilidad térmica se obtuvo mediante un procedimiento novedoso a partir de simulaciones de dinámica molecular a diferentes temperaturas. La correlación entre estabilidad cinética y flexibilidad térmica tiene poder predictivo, lo cual sugiere que la estrategia y metodologías empleadas en este trabajo podrían ser útiles en desarrollos biotecnológicos, estudios evolutivos y el diseño de terapias con proteínas.

2016
Pachuca, Hidalgo

DR. HÉCTOR VIADIU

Instituto de Química, Universidad Nacional Autónoma de México

SEMBLANZA

Es un experto en la determinación atómica de la estructura de proteínas a través de microscopía electrónica y difracción de rayos X que después de graduarse en Biología por la Facultad de Ciencias de la UNAM, hizo una maestría en Biotecnología en el Instituto de Biotecnología de la UNAM y realizó sus estudios doctorales y postdoctorales en las universidades de Columbia y Harvard, respectivamente. Su trabajo se ha enfocado principalmente en proteínas que se unen al ADN, y en un menor grado, en proteínas de membrana.



Desde el inicio de su carrera como investigador independiente en la Universidad de California y en su investigaciones actuales en el Instituto de Química de la UNAM, su laboratorio se ha enfocado en entender la estructura de proteínas que están involucradas en procesos cancerígenos. Su trabajo se ha especializado en estudiar los factores de transcripción de la familia de p53.

El Dr. Viadiu está estableciendo el primer laboratorio de Crio-Microscopía Electrónica en Latinoamérica dentro del Instituto de Química de la UNAM.

"CRIO-MICROSCOPIA ELECTRÓNICA: UNA REVOLUCIÓN EN LA BIOQUÍMICA ESTRUCTURAL."

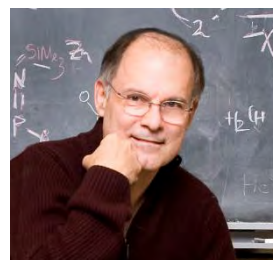
RESUMEN

La crio-microscopía electrónica de proteínas está convirtiéndose en la técnica preferida para estudiar mecanismos bioquímicos llevados a cabo por complejos multiproteicos. La charla se dividirá en tres partes: en la primera parte, se explicarán los avances tecnológicos que han desplazado a la cristalografía de rayos X y han permitido a la crio-microscopía establecerse como la técnica estructural de preferencia para determinar la estructura atómica de complejos multiproteicos; en la segunda parte, se darán ejemplos de problemas bioquímicos en que recientemente ha habido avances notables gracias a la crio-microscopía electrónica; por último, se describirán el tipo de problemas que pueden beneficiarse del uso de esta técnica, los requisitos para obtener una buena muestra y las instalaciones con las que se cuenta en México para realizar esta técnica que transformará el conocimiento bioquímico en las próximas décadas.

FRSC FRS, Professor, Canada Research Chair, Department of Chemistry, University of Toronto, Canada

BIOSKETCH:

Doug Stephan FRSC, FRS (PhD, University of Western Ontario, 1980). After NATO postdoctoral studies with R.H. Holm at Harvard in 1980-82, he became an Assistant Professor at the University of Windsor, ultimately being appointed Full Professor in 1992. In 2008, he took up a Canada Research Chair and Professorship at the University of Toronto. Author of >430 scientific articles and over 80 patents, Stephan's research exploits fundamental studies to target innovative technologies for transition metal and main group catalysis. His most notable work has included catalysts for polymerization, hydrogenation and metathesis, as well as "Frustrated Lewis Pairs" and "electrophilic phosphonium cations". He has won a number of National and International awards and been named a Fellow of the Royal Society of Canada (FRSC, 2005) and a Fellow of the Royal Society of the UK (FRS, 2013) as well as corresponding member of the NRW Society for Arts and Sciences in Germany (2014). He was named to the Thompson-Reuters highly cited list in 2014 and 2105 and to the list of the 2015 "Most Influential Scientific Minds"



"FLP CHEMISTRY: NEW AVENUES IN SYNTHESIS AND CATALYSIS"

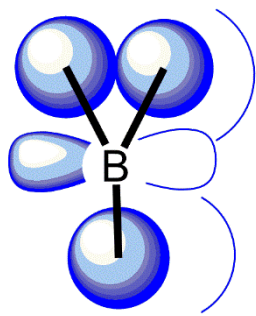
Keywords: catalysis, metal-free catalysis, hydrogenation, C-F bond activation, frustrated Lewis pairs

ABSTRACT:

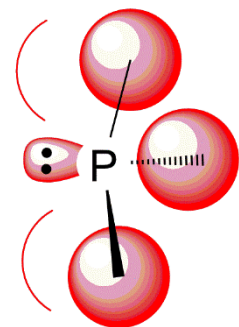
Main group Lewis acids and bases are used in combination to activate hydrogen in frustrated Lewis pairs (FLPs). This has allowed the development of metal-free reductions of C=N bonds, anilines, N-heterocycles, olefins, polyaromatic hydrocarbons and ketones. This strategy has also led to the synthesis of new boron-based radicals. The design of new FLP catalysts are also discussed and expanded to new electrophilic phosphorus based systems. Phosphonium cationic Lewis acids are shown to be effective for C-F bond hydrodefluorination catalysis, hydrosilylations, hydrogenations and C-F bond activations and functionalization. The implications of these findings for applications of main group species in catalysis is considered in this lecture.

2016

Frustrated Lewis Pair



Lewis acid



Lewis base



CONGRESO MEXICANO DE QUÍMICA
35° CONGRESO NACIONAL DE EDUCACIÓN
QUÍMICA

SOCIEDAD QUÍMICA DE MÉXICO, A.C.
UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE HIDALGO
“LA QUÍMICA NOS UNE”

SIMPOSIOS

2018
Pachuca, Hidalgo

51º Congreso Mexicano de Química
35º Congreso Nacional de Educación Química

CONTENIDO

Simposio 1	4
"La Enseñanza Experimental en la Química Analítica Contemporánea: ¿Qué Enseñar y Cómo Hacerlo?" 4	
"Química Analítica a microescala total."	4
"Aplicación de conceptos de equilibrio químico en la separación de fármacos por medio de membranas líquidas emulsionadas."	7
"Integración de las Tecnologías de la Información y la Comunicación (TIC) en la enseñanza experimental de la Química Analítica."	9
"De la teoría de la química analítica al laboratorio."	11
Simposio 2	13
Mecanismos de reacción en fotoquímica, fotocatalisis y catalisis de compuestos orgánicos."	13
"Fotoquímica y Fotocatalisis. Aspectos básicos y mecanismos de reacción."	13
"La fotoquímica como energía de activación alterna."	14
"Ampliando el Entendimiento de los Procesos Fotocatalíticos Mediante el uso de Técnicas Electroquímicas Convencionales."	15
"Metanación de CO ₂ Catalizada por Complejos y Nanopartículas de Metales de Transición Soportados en Óxidos Metálicos: Evidencia Espectroscópica de Intermediarios de Reacción."	15
Simposio 3	17
"Protección solar una visión Químico- Cosmética."	17
"¿Protección solar, como se encuentra el mercado?"	18
"Conceptos y principios de acción de los protectores solares."	18
"Efectos químicos en la piel por exposición a radiaciones."	19
"La nanotecnología en la protección solar."	19
Simposio 4	22
"Fuerzas Intermoleculares en la Educación Química.",	22
"Fuerzas Intermoleculares: Una Revisión de su Enseñanza y Aprendizaje."	22
"La importancia de involucrar a los estudiantes en la construcción de modelos."	23
"La importancia del modelo de óxido reducción en la Educación Química."	23
"El ciclo del azufre en educación química y su importancia en la biotecnología ambiental."	24
Simposio 5	25
"Síntesis de Materiales para la Producción y Almacenamiento de Energía.",	25
"El Proyecto de Energía Limpia: de la predicción a la síntesis."	25
"Preparación y caracterización del Li ₄ Ti ₅ O ₁₂ por síntesis sonoquímica, solvotermal y por electrohilado con uso en baterías recargables ion-litio"	26
"Materiales Cerámicos Polifuncionales con Aplicaciones en Medioambiente y Energía."	26
"Síntesis de Nuevos Materiales Energéticos."	27

2016

Pachuca, Hidalgo

Simposio 6	28
"Desarrollo de Fármacos: Estrategias químico-farmacéuticas en la búsqueda de sustancias bioactivas." .28	
"La Química Computacional como Auxiliar en el Diseño Fármacos: Experiencias con Compuestos Tricíclicos y Compuestos de Origen Natural."	28
"Síntesis, actividad tricomocida y candidida de derivados de 2-fenil-2 <i>H</i> -indazol y 2,3-difenil-2 <i>H</i> -indazol."	29
"Descubrimiento de Ligandos Multitarget para el Tratamiento de Diabetes Mellitus II."	30
"Descubrimiento, diseño y síntesis de ligandos selectivos del receptor σ_1 en el tratamiento experimental del dolor. Análisis in combo de sus efectos antinociceptivos."	30
Simposio 7.....	32
"Química Orgánica. Síntesis Total.".....	32
"Síntesis Total de Productos Naturales Carbo- y Heterocíclicos."	33
"<Serpientes y Escaleras> en la Síntesis Total de Flustraminas de <i>Flustra foliacea</i>	33
"Secuencias radicalarias-iónicas: Herramientas útiles en síntesis orgánica."	34
"Una nueva aproximación poco tóxica y muy accesible para la síntesis total de alcaloides.".....	35
Simposio 8.....	36
"Sensores 2016."	36
"Sensores químicos y biosensores para la cuantificación electroquímica de analitos en medio acuoso."	37
"Desarrollo de sensores colorimétricos de iones metálicos."	37
"Sensores basados en nanomateriales autoensamblados para el desarrollo de herramientas de diagnóstico inmediato de enfermedades."	38
"Quimiosensores para analitos biológicos basados en receptores luminiscentes."	38
Simposio 9.....	40
Química Teórica del Estado Sólido	40
"Estudio sobre la reactividad de las superficies de hidróxidos dobles laminares usando la teoría de los funcionales de la densidad."	40
"Computational Methods in Solid State Chemistry and their Applications to Producing and Storing Clean Energy."	41
"Modelado de superficies catalíticas."	42
"Enlaces y transformaciones químicas en materiales. Estudios ab initio sobre modelos periódicos." ...	43



SIMPOSIO 1

"La Enseñanza Experimental en la Química Analítica Contemporánea: ¿Qué Enseñar y Cómo Hacerlo?"

Coordina: Dr. Alberto Rojas Hernández, UAM-Iztapalapa

"Química Analítica a microescala total.", Dr. Alejandro Baeza, Facultad de Química-UNAM

"Aplicación de conceptos de equilibrio químico en la separación de fármacos por medio de membranas líquidas emulsionadas." Dr. Mario Ávila Rodríguez, Universidad de Guanajuato

"Integración de las Tecnologías de la Información y la Comunicación (TIC) en la enseñanza experimental de la Química Analítica." Dr. Carlos Andrés Galán Vidal, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo (UAEH)

"De la teoría de la química analítica al laboratorio." Dr. Alberto Rojas Hernández, UAM-I

"LA ENSEÑANZA EXPERIMENTAL EN LA QUÍMICA ANALÍTICA CONTEMPORÁNEA: ¿QUÉ ENSEÑAR Y CÓMO HACERLO?"

Coordina: Dr. Alberto Rojas Hernández, UAM-Iztapalapa

"QUÍMICA ANALÍTICA A MICROESCALA TOTAL."

Dr. Alejandro Baeza, Facultad de Química-UNAM

SEMBLANZA

Fue formado en la Facultad de Química de la UNAM, en los niveles de licenciatura (Química), maestría (Química Analítica) y doctorado, siendo el primer alumno que recibió el título de Doctor en Química Analítica en esa institución. Desde 1986 ha generado un número importante de tesis de licenciatura y posgrado, proyectos de investigación básica y aplicada, trabajos en congresos publicaciones nacionales e internacionales así como material didáctico para la enseñanza teórica y práctica de la Química Analítica en todos sus cursos de licenciatura y en electroquímica analítica avanzada así como cursos nacionales e internacionales.

Actualmente es Profesor Titular de la Facultad de Química de la UNAM y está a cargo de los laboratorios anexos 3E y 3F de Química y Electroquímica Analítica, los cuales están dedicados a la investigación, la docencia y la difusión de la Química Analítica en general y a la electroquímica analítica en particular.

Recibió el Premio "Andrés Manuel del Río" por su labor en Docencia en el año de 2015.

RESUMEN

La investigación básica, la enseñanza experimental básica y la práctica profesional.

Al principio.

En efecto, a finales del siglo XIX y a principios del siglo XX los descubrimientos de la experimentación básica en física y química se incorporaban de manera natural a la docencia. Los sistemas químicos estudiados eran relativamente sencillos y conectados con problemáticas industriales, de salud o comerciales.

El desarrollo de la química experimental y por ende su enseñanza está relacionada directamente con el desarrollo de la instrumentación requerida en síntesis y en análisis químicos. A principios del siglo



XX la instrumentación, material de vidrio, balanzas, estufas, etc., se encontraba aún en una etapa clásica que obligaba a experimentar con cantidades grandes de materiales (gramos, litros). Los métodos de análisis y de síntesis pronto se consolidaron para satisfacer las demandas de síntesis de productos de consumo y su consiguiente control analítico para satisfacer las necesidades de una sociedad caracterizada por un vigorosa industrialización y producción masiva de insumo

La primera mitad del siglo.

Cerca del final de la primera mitad del siglo XX y alrededor del Proyecto Manhattan la utilización de equipo electrónico de medición y cálculo potencializa el desarrollo de la instrumentación química para la resolución de problemas químicos cada vez más complejos. A modo de ejemplo se menciona que en 1936 sale al mercado el primer pH-metro comercial y en 1952 el primer fotocolorímetro en el rango visible. Estos avances logran impactar en la enseñanza experimental. La simplicidad relativa de la instrumentación hace accesible su adquisición comercial de aparatos e instrumentos de medición para la enseñanza en pregrado. Sin embargo son equipos de construcción robusta grandes, a base de “bulbos”, que requieren manejo de muestras a nivel de macroescala.

La segunda mitad del siglo XX: comienza la separación.

El desarrollo del transistor en los años 50's generó un crecimiento exponencial de la captura y procesamiento de datos con las computadoras u ordenadores lo cual impactó en el rediseño y aplicaciones de la instrumentación analítica con la consiguiente elevación de costos y disminución en los tiempos de operación.

En esta época se suceden muchos cambios revolucionarios en los ámbitos sociales, políticos y económicos en el mundo. En el ámbito de la química hay una tendencia a superar las rígidas áreas de especialización gremial del trabajo químico creadas bajo los paradigmas de la revolución industrial de finales del siglo XIX: la química orgánica, inorgánica, biológica, etc. La revolución en las comunicaciones facilita el intercambio de ideas y hay una tendencia a una interacción intensa entre las diferentes especialidades de la química. En la extinta Unión Soviética y en los Estados Unidos llegó a hablarse de la “Tercera Química” refiriéndose a la investigación en la Química de Coordinación, moléculas de naturaleza orgánica-inorgánica con funcionalidad bioquímica.

En efecto, es en el campo de la investigación básica y aplicada que se aprovechan los avances tanto electrónicos como de interacción interdisciplinaria. La instrumentación analítica se vuelve más sofisticada, más sensible, selectiva y eficiente. Tales herramientas permiten profundizar en el estudio de la estructura de la materia y en el estudio de la reactividad química. La ciencias químicas, gracias a estos avances técnicos, permiten poner de manifiesto el impacto de la actividad humana en el medio ambiente y en los recursos naturales y humanos. Se pone de relieve la importancia de la Química Ambiental, de los nuevos materiales con la Química en Estado Sólido, las fuentes renovables de energía, etc. En todas estas áreas se pone de manifiesto la necesidad del *microescalamiento* y la *miniaturización* en el desarrollo de metodologías analíticas y sintéticas con nuevos materiales, lo cual ha llevado a la creación de campos multidisciplinarios de investigación hasta niveles inclusive *nanoatómicos*. No en balde la Química en Estado Sólido y la nanoquímica constituyen la Química del Siglo XXI.

Es en esta época en que se pone de manifiesto no solo en el ámbito académico sino para la población mundial la importancia de la química en el monitoreo ambiental, en el diagnóstico y monitoreo de la salud, la importancia de la síntesis de nuevos compuestos en nanofármacos, micropilas, microsensores en la detección y tratamiento microlocalizada de enfermedades, microtubos de carbón como aditivos, etc. En la práctica profesional actual de la química ya es común contar con espectrofotómetros miniaturizados que realizan un análisis espectral con 1 microlitro de muestra en decimas de segundo, la electroforesis capilar permitió acelerar el proceso de la secuenciación del genoma humano, existen sistemas analizadores



electroquímicos del tamaño de una cajetilla de cigarrillos que se comunican inalámbricamente en línea a distancia, cromatografos de líquidos mas pequeños que una caja de zapatos para análisis de trazas de contaminantes de aguas, etc. Análisis de proteómica y genómica con mezclas de reacción de 1 a 2 microlitros en serie. La reactividad química para la síntesis de nuevas especies se puede realizar a nivel atómico con “tijeras de luz” y seguirlas “visualmente” con microscopios de efecto túnel en tiempo real: La investigación y sus aplicaciones tecnológicas en la práctica profesional química van de la mano a niveles de micro y nanoescala en los países de economía central, también llamados del primer mundo.

Sin embargo en el ámbito docente y en particular en la práctica de la enseñanza experimental a nivel preuniversitario y de pregrado en los países periféricos como el nuestro la realidad es otra.

En efecto a partir de la década de los 70's las actividades humanas entran a una dinámica global de mercado que incluye a la investigación científica y a la práctica profesional de la química. Bajo este esquema las instituciones públicas de educación superior en los países periféricos como el nuestro quedan al margen.

Consecuentemente se consolida, por no decir se prolonga, la enseñanza experimental ortodoxa a nivel de macroescala en las áreas formativas: química analítica, química orgánica, química inorgánica, fisicoquímica y química general con metodología e instrumentación típica de los años 60 's y anteriores, toda vez que el equipamiento de los laboratorios con materiales y equipos miniaturizados modernos se encuentran disponibles en el mercado a un costo inaccesible para los presupuestos universitarios destinados a la docencia a niveles preuniversitarios y de licenciatura. La docencia a nivel de posgrado queda supeditada a la investigación básica dentro de una dinámica de consumo globalizado y por tanto se aleja de la enseñanza experimental a niveles básicos.

Es en esta época en que desde Estados Unidos y Europa se permea la enseñanza a microescala a niveles básicos en la enseñanza de la Química General sin permear hacia las rígidas áreas formativas mencionadas arriba.

Solo muy recientemente se han empezado a formar grupos de investigación básica en la línea actual de la nanoquímica, la miniaturización y microescalamiento en Química Analítica, Sintética y Biotecnología. De la consolidación de estos grupos a su posible impacto en la enseñanza experimental en pregrado puede pasar mucho tiempo si es que las condiciones institucionales y económicas así como el desarrollo de un ambiente intelectual progresista lo permiten.

Química Analítica Microescala Total.

En 2000 se inicia una nueva línea de investigación original en el laboratorio de Química Analítica de Investigación y Enseñanza Experimental a cargo del profesor Alejandro Baeza con gran impacto en docencia e investigación aplicada: *Química Analítica a Microescala Total*. La originalidad y beneficios de esta nueva metodología ha sido adoptada por muchos colegas a su actividad docente individual o institucionalmente por medio de cursos nacionales y extranjeros al principio a través del Centro Mexicano de Química en Microescala y en programas de intercambio entre instituciones de educación superior. Se han generado diversas publicaciones docentes en revistas de educación y en la página electrónica de la Facultad de Química.

La *Química Analítica a Microescala Total* está basada en la utilización de aparatos e instrumentos de medición diseñados y construidos con materiales de fácil adquisición local: plástico, acrílico, pegamento, frascos pequeños, jeringas desechables, puntas de plástico desechables, minas de carbón, alambres cortos y delgados de cobre, acero inoxidable, plata, tungsteno para soldadura, algodón, resina epóxica, ventiladores de computadora, conexiones y circuitos usados en electricidad y electrónica, multímetros de bajo costo para medir voltaje, corriente y resistencia eléctrica, etc.



"APLICACIÓN DE CONCEPTOS DE EQUILIBRIO QUÍMICO EN LA SEPARACIÓN DE FÁRMACOS POR MEDIO DE MEMBRANAS LÍQUIDAS EMULSIONADAS."

Dr. Mario Ávila Rodríguez, Universidad de Guanajuato

SEMBLANZA

Recibió el título de Químico en la Universidad de Guanajuato, en tanto que recibió el Diploma de Estudio A Profundidad y el Doctorado en Química Analítica en la unidad de Paris VI de la Universidad "Pierre et Marie Curie", en Francia.

Ha formado alumnos en los niveles de licenciatura, maestría y doctorado. Ha publicado artículos especializados en revistas nacionales e internacionales con estricto arbitraje.

Actualmente es Profesor Titular del Departamento de Química de la Universidad de Guanajuato y Responsable Técnico del Laboratorio Nacional de Caracterización de Propiedades Fisicoquímicas y Estructura Molecular, que está patrocinado por la Universidad de Guanajuato, la Universidad Autónoma de Aguascalientes y el CONACyT. Actualmente es miembro del Sistema Nacional de Investigadores, con el nombramiento de Investigador Nacional Nivel II.

RESUMEN

La aplicación de los conceptos de equilibrio químico, en particular en el uso de diagramas de zonas de predominio y de distribución de especies, permiten comprender la distribución de fármacos en sistemas emulsionados utilizados para su recuperación. En esta plática se aborda primeramente como construir de manera sencilla un diagrama lineal de zonas de predominio. Posteriormente se hablará de los conceptos básicos para la obtención de membranas líquidas emulsionadas y se mostrará un ejemplo de aplicación (en el caso de la recuperación de fármacos) tomando en cuenta los conceptos de equilibrio desarrollados previamente.

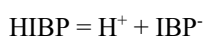
INTRODUCCIÓN

La Química Analítica es una disciplina que tiene un gran campo de aplicación que va desde el análisis químico, hasta el poder prever el comportamiento de un sistema químico y que puede ser utilizado en procesos de separación. En este trabajo se abordará la parte correspondiente a la aplicación de conceptos de equilibrio químico para poder determinar o entender aquello que sucede en la separación de una especie química. El equilibrio químico está basado en la Ley de Acción de Masas y de la cual se genera lo que se conoce como constante de equilibrio, la cual es una medida macroscópica del comportamiento a nivel atómico (afinidades) de las diferentes especies químicas presentes en un sistema dado. El conocimiento de la constante de equilibrio es fundamental en la metodología que se usa para prever si una reacción química puede llevarse cabo y tiene una aplicación importante en el desarrollo de procesos de separación. Esta metodología implica la construcción de diagramas de lineales de zonas de predominio (y diagramas de reactividad) los cuales son fáciles de hacer, entender y explotar. En este trabajo se aplicarán diagramas lineales de zonas de predominio en el caso de la recuperación de ibuprofeno por medio de membranas líquidas emulsionadas, considerando la posibilidad de extracción de la especie de interés.

CONCEPTOS BÁSICOS

Construcción de los diagramas de zonas de predominio

Considerando la reacción:



En donde:

HIBP representa a la especie protonada (forma ácida) del ibuprofeno, e IBP⁻ es la especie desprotonada (forma básica) del ibuprofeno. La constante aparente de equilibrio de la reacción se puede representar de la siguiente manera:

$$K = \frac{[H^+][IBP^-]}{[HIBP]} = 10^{-4.9} \text{ mol/L}$$

Considerando que la partícula intercambiada es el ion H⁺. El diagrama lineal de zonas de predominio de las especies HIBP e IBP⁻, será:



A partir del diagrama se puede ver que la especie neutra HIBP se encuentra en mayor concentración cuando el pH es inferior a 4.9. Si en el proceso de separación la especie neutra es la que se recupera, entonces el pH más conveniente para tener una separación adecuada será por debajo de 4.9. En caso de que la extracción se realice por medio de un intercambio iónico, las condiciones de pH más adecuadas pueden ser arriba de 4.9.

Membranas Líquidas Emulsionadas

Las membranas líquidas emulsionadas están compuestas por una fase orgánica (fase de extracción) en las cuales gotas de una fase acuosa (fase de desextracción) se encuentran dispersas para formar una emulsión agua en aceite. La emulsión formada se pone en contacto con una solución acuosa en donde se encuentran la especie que se quiere extraer. Las características de la fase orgánica de extracción y de la fase acuosa de desextracción, permiten la extracción en la fase orgánica y la subsecuente desextracción en la fase acuosa interna contenida en la emulsión. Para formar la emulsión, además de las fases antes mencionadas, se requiere de un tensoactivo (lo que permite la formación y estabilidad de la emulsión) y en algunas ocasiones un acarreador. De manera general, el mecanismo de transferencia de masa implica la formación de una especie neutra (molecular o par de iones) para que pueda ser transferida a la fase orgánica, en tanto que para lograr la desextracción se requiere que la especie tenga una forma tal que su afinidad hacia la fase acuosa interna sea mayor que a la fase orgánica, lo cual se puede lograr en algunas ocasiones con un cambio de pH.

RESULTADOS

La primera parte del trabajo consistió en realizar un estudio de extracción líquido-líquido para determinar las condiciones más adecuadas para lograr la extracción del ibuprofeno. Los resultados muestran que el Parleam 4 y el NaOH son adecuados para ser utilizados como fase orgánica (extracción) y fase de desextracción. Posteriormente se determinaron las condiciones para la preparación de las membranas líquidas emulsionadas, evaluando parámetros como la velocidad de agitación, el tiempo de preparación, así como su composición y estabilidad, y la eficiencia en la recuperación del ibuprofeno. La composición de las membranas fue: como fase orgánica el Parleam 4, como tensoactivo el Abil EM 90, como acarreador la trioctilamina (TOA) y como fase acuosa interna el NaOH. Una rápida recuperación (menos de 5 minutos) del ibuprofeno (de una solución acuosa de pH 2) del orden del 99%, se logra cuando se utiliza Parleam 4 + TOA 0.1 % + Abil EM 90 al 5 % como fase orgánica, y NaOH 0.05 mol/L como fase acuosa interna.

CONCLUSIONES



El conocimiento de los conceptos de equilibrio químico permitió el trazado del diagrama de zonas de predominio lineal del ibuprofeno. A partir de dicho diagrama se determinaron las condiciones para realizar la extracción de la forma neutra del ibuprofeno a la fase orgánica, y posteriormente se determinaron las condiciones más adecuadas para lograr la recuperación del ibuprofeno por membranas líquidas emulsionadas, la cual fue del 99%.

"INTEGRACIÓN DE LAS TECNOLOGÍAS DE LA INFORMACIÓN Y LA COMUNICACIÓN (TIC) EN LA ENSEÑANZA EXPERIMENTAL DE LA QUÍMICA ANALÍTICA."

Dr. Carlos Andrés Galán Vidal, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo (UAEH)

SEMBLANZA

Es Químico Farmacéutico Biólogo y Maestro en Físicoquímica por la Facultad de Estudios Superiores-Cuautitlán de la UNAM, obteniendo sus títulos en 1990 y 1993 respectivamente. Por parte del Departamento de Química de la Universidad Autónoma de Barcelona obtuvo el grado de Doctor en Química (Química Analítica) en 1996. Después de laborar como profesor por horas en la Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán UNAM (1986-1997), actualmente se desempeña como Profesor Investigador Titular C de Tiempo Completo en el Área Académica de Química de la Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, plaza que ocupa desde 1997. Sus líneas de investigación son el desarrollo de sensores químicos y biosensores electroquímicos, fisicoquímica de soluciones y desarrollo de metodologías de análisis y métodos de separación. Ha graduado a 6 alumnos de doctorado, 5 de maestría y 11 de licenciatura. Ha sido responsable de Proyectos de Investigación financiados por el CONACyT, Comunidad Económica Europea y PROMEP. Ha publicado aproximadamente 60 artículos de investigación y docencia en revistas de circulación nacional e internacional indizadas y con arbitraje en los temas de su interés contando con más de 600 citas. Es árbitro de las revistas diversas internacionales y naciones, así como evaluador de proyectos CONACyT, PROMEP, etc.. Actualmente es miembro del Sistema Nacional de Investigadores con el nombramiento de Investigador Nacional Nivel I.

Pachuca, Hidalgo

RESUMEN

El acelerado desarrollo de nuevas metodologías de análisis, hoy más que nunca, constituye un reto extraordinario en la enseñanza experimental de la Química Analítica. Dicho desafío implica la incorporación permanente de nuevos conceptos y técnicas que hacen necesaria la renovación y actualización de la infraestructura física y humana de las instituciones de educación superior. Por si esto fuera poco, los cambios en la sociedad y en la educación hacen que el estudiante de química actual posea características diferentes a las que se presentaban en el pasado y en consecuencia la enseñanza en general, pero muy especialmente la experimental debe adaptarse con rapidez a fin de dotar a los futuros profesionistas de los conocimientos y destrezas que les permitan competir con éxito en un mundo globalizado.

La importancia y magnitud del desafío es extraordinaria por lo que se hace necesario reflexionar sobre las estrategias que debemos adoptar para afrontarlo, pero sobre todo se hace imprescindible incorporar herramientas pertinentes con nuestro contexto actual; entre ellas las TIC.

Las Tecnologías de la Información y la Comunicación (TIC) son todos aquellos recursos, herramientas y programas que se utilizan para compartir, administrar y procesar información mediante medios electrónicos como computadoras, teléfonos inteligentes, etc.

Existe una gran variedad de estrategias didácticas basadas en las TIC que se pueden implementar en la enseñanza experimental de la Química Analítica; entre ellas se pueden mencionar la simulación mediante hojas de cálculo o software especializado, foros de discusión y edición colaborativa de reportes (Google



Drive, Dropbox, etc.). Sin embargo, la batería de herramientas es más amplia y de gran utilidad en diversas etapas de la enseñanza experimental; así, es posible hacer investigaciones documentales previas a la práctica mediante los buscadores de internet, bibliotecas digitales, repositorios, marcadores sociales o wikis; asimismo, es posible acceder a videos tutoriales que ilustren algún experimento en forma previa a la sesión de laboratorio (Youtube, por ejemplo).

En el caso particular de la enseñanza experimental para favorecer un aprendizaje significativo, es importante que se establezca un vínculo claro para el alumno entre lo que se trata en el laboratorio y el contexto social en el que se desenvuelve. En este marco, el uso de las TIC resulta atractivo y benéfico para el estudiante; al mismo tiempo que es un instrumento de gran utilidad para dar un seguimiento ágil y eficiente del proceso de enseñanza aprendizaje.

La incorporación de las TIC para contribuir a mejorar la enseñanza experimental, requiere necesariamente de una planeación cuidadosa en la que de manera precisa y documental se planteen los objetivos y competencias que se pretenden alcanzar; así como la secuencia didáctica que se deberá llevar a cabo. Consecuentemente, es necesario realizar una reestructuración de los manuales tradicionales de laboratorio.

Entre otros elementos, los nuevos manuales de prácticas de laboratorio deberán incorporar diversos elementos como:

Preguntas guía: Elementos que sirven de motivación y dirigen la búsqueda de información, previa a la experimentación.

Instrucciones y procedimiento experimental a realizar: Estableciendo con claridad las actividades que se realizarán de manera individual o por equipo y cuales de ellas corresponden a la sesión de laboratorio y cuales son previas o posteriores a ésta.

Recursos necesarios: Instrumentación, materiales y reactivos; así como aquellos relacionados con la gestión de la información que se compartirá con los compañeros de equipo, grupo y con el profesor.

Evaluación: Incorporando las rúbricas, listas de cotejo o guías de observación en las que se declaren las ponderaciones y elementos que se evaluarán; así como el tipo de evaluación (auto, hetero o coevaluación)

Contar con más y mejores alternativas al impartir un curso experimental, es sin duda enriquecedor para el docente y sobre todo para el alumno. El estudiante actual cuenta con la familiaridad del uso de las TIC y por tanto su uso representa una manera atractiva y poderosa para favorecer el aprendizaje. En correspondencia con lo anteriormente expuesto, la UNESCO ha establecido como una de sus áreas de interés, el uso de las TIC en la adquisición de habilidades laborales y competencias prácticas. En esta participación en el seminario, se discutirán los retos de la incorporación de las TIC en la enseñanza experimental de la Química Analítica.



"DE LA TEORÍA DE LA QUÍMICA ANALÍTICA AL LABORATORIO."

Dr. Alberto Rojas Hernández, UAM-I

SEMBLANZA

Obtuvo el título de Químico en la FES-Cuautitlán, de la UNAM; el de Maestro en Ciencias (Química Analítica) en la Facultad de Química, de la UNAM; y el de Doctor en Ciencias en la División de CBI de la UAM-Iztapalapa. Su principal área de especialidad es la determinación de constantes de equilibrio en sistemas multicomponentes y multirreaccionantes por diferentes métodos, así como sus representaciones gráficas. Relacionados con ella ha dirigido proyectos de tesis de licenciatura y posgrado y publicado en diferentes revistas internacionales con estricto arbitraje.

Recibió el Premio "Andrés Manuel del Río" por su labor en Docencia en el año de 2011. Actualmente es miembro del Sistema Nacional de Investigadores, con el nombramiento de Investigador Nacional Nivel III.

RESUMEN

El Análisis Químico

Los problemas de análisis químico, cualitativo y cuantitativo, son múltiples y complejos. Y el reconocimiento de esto se dio muy pronto a partir del momento que se establece formalmente la Química, como una disciplina que pretende generar conocimiento científico. Sin embargo, en los siglos XVIII y XIX y al menos en la primera mitad del siglo XX, el conocimiento del análisis químico se mantuvo muy empírico, rescatándose en compendios que establecían las condiciones y compuestos requeridos para realizar los análisis químicos con una finalidad particular, pero en donde (al menos en apariencia) no parecía haber relaciones y principios generales predecir e interpretar el comportamiento de los mismos.

Kolthoff y Charlot, el desarrollo de la teoría de la Química Analítica

Hacia la segunda mitad del Siglo XX los trabajos de varios investigadores en Química Analítica fructificaron, incorporando teorías fisicoquímicas para dar fundamento a los análisis químicos cualitativo, cuantitativo y estructural, con lo que esta rama de la Química logró ponerse al nivel de otras, cuyos fundamentos fueron establecidos mucho tiempo antes, como la Química Orgánica, la Química Inorgánica, la Fisicoquímica y la Bioquímica.

De estos esfuerzos destacan notablemente el del Prof. Mauritz I. Kolthoff, en los Estados Unidos de América, y del Prof. Gaston Charlot, en Francia.

Ahora, la teoría de la Química Analítica abarca aspectos termodinámicos y cinéticos de la formación de diferentes especies o de la operación de diversos procesos químicos que se presentan en sistemas que se requiere caracterizar desde el punto de vista de su composición cualitativa o cuantitativa, o de su estructura y organización.

La sofisticación de las técnicas instrumentales y de los algoritmos matemáticos que "de modelado suave" con computadora

En los últimos treinta años del siglo XX, con el desarrollo acelerado de las computadoras y la tecnología, gran cantidad de métodos que utilizan técnicas instrumentales de alta tecnología y computadoras muy sofisticadas comenzó a dominar el "state of art" de la Química Analítica.

Esto ha llevado a cuestionar la utilidad de la enseñanza de la teoría de los métodos clásicos de la Química Analítica, sobre todo porque las necesidades de estandarización y validación del mundo moderno requiere cada vez más de los métodos con técnicas sofisticadas, además hay quien asegura que el "modelado suave" prácticamente no requiere conocimientos de química (y ni siquiera de otras ciencias como la física, la biología o las matemáticas) para desarrollar y optimizar métodos de análisis.



La enseñanza experimental en Química Analítica

Es cierto que la Química Analítica requiere desarrollar en los educandos las habilidades para elaborar experimentos, desde las operaciones básicas del laboratorio de Química Analítica (manejo de balanzas y material volumétrico, manejo de sustancias líquidas y sólidas, preparación de disoluciones acuosas y no acuosas, métodos gravimétricos y titulaciones volumétricas), pasando por el uso de algunos instrumentos sofisticados (como espectrofotómetro de barrido automático, espectrofotómetro de absorción y emisión atómicas, cromatógrafos de líquidos y de gases), para luego también desarrollar habilidades para el tratamiento de los datos, tanto desde los métodos estadísticos clásicos hasta los quimiométricos.

Sin embargo, si se desea trascender del nivel meramente técnico al profesional es indispensable tener una sólida formación en la teoría de la química analítica. Saber las justificaciones fisicoquímicas de las condiciones de operación de una técnica o método analítico en particular, así como los procesos que ocurren durante la elaboración de un método analítico. La teoría de la Química Analítica es la que permite diseñar experimentos que todavía no se han realizado, establecer condiciones de su operación, seleccionar los procesos y las técnicas que se presentarán en el método y hasta predecir, con sentido fisicoquímico, lo que ocurrirá al realizar el experimento, dando lugar a hipótesis bien justificadas. Cuando se tengan, por fin, los resultados experimentales del experimento así diseñado y predicho, se tendrán más herramientas para interpretar dichos resultados y, en su caso, hacer propuestas para la modificación de los métodos.

De la teoría de la Química Analítica al laboratorio.

Es por eso que nuestra propuesta siempre ha sido, comenzar con el planteamiento del problema desde la teoría para llegar al laboratorio a trabajar con espíritu crítico, haciendo uso pleno del método científico. Pero es indispensable que los cursos de Química Analítica sean teórico-prácticos, ya que este binomio permite que el laboratorio ilustre la teoría que se aprende, que la teoría permita plantear los problemas y elaborar hipótesis bien justificadas, para diseñar los experimentos que permitirán resolver los problemas, que la interacción de teoría y experiencia experimental permitan optimizar los experimentos para dar mejores respuestas a los problemas, y que los resultados experimentales puedan ser mejor interpretados a la luz de la teoría.

La separación de la teoría y el laboratorio en los cursos de Química Analítica sólo destruye la complicidad y simbiosis entre ambos recursos didácticos, que se benefician mutuamente en el proceso de enseñanza y aprendizaje: el laboratorio permite comprender mejor las abstracciones de la teoría, en tanto que la teoría permite que el laboratorio deje de ser meramente mecánico y memorístico.



SIMPOSIO 2

"Mecanismos de reacción en fotoquímica, fotocatalisis y catálisis de compuestos orgánicos."

Coordina: Dra. Elisa Leyva, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Autónoma de San Luis Potosí

"Fotoquímica y Fotocatalisis. Aspectos básicos y mecanismos de reacción." Dra. Elisa Leyva, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Autónoma de San Luis Potosí

"La fotoquímica como energía de activación alterna." Dra. Denisse Atenea De Loera Carrera, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Autónoma de San Luis Potosí

"Ampliando el Entendimiento de los Procesos Fotocatalíticos Mediante el uso de Técnicas Electroquímicas Convencionales." Dr. Próspero Acevedo Peña, Facultad de Química, UNAM

"Metanación de CO₂ Catalizada por Complejos y Nanopartículas de Metales de Transición Soportados en Óxidos Metálicos: Evidencia Espectroscópica de Intermediarios de Reacción." Dr. Juan Carlos Fierro González, Departamento de Ingeniería Química, IT de Celaya

Simposio 2

MECANISMOS DE REACCIÓN EN FOTOQUÍMICA, FOTOCATÁLISIS Y CATÁLISIS DE COMPUESTOS ORGÁNICOS."

Coordina: Dra. Elisa Leyva, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Autónoma de San Luis Potosí

Aunque la fotoquímica, la fotocatalisis y la catálisis son ampliamente usadas en muchos procesos de química, bioquímica y medicina, algunos procesos como síntesis por fotoquímica no han sido ampliamente estudiados. En contraste con los procesos térmicos tradicionales, en estos procesos sólo se requiere de luz y/o un catalizador y algunos se pueden realizar a bajas temperaturas o en estado sólido. Las mayoría de las reacciones fotoquímicas, fotocatalíticas y catalíticas generalmente proceden muy rápido ya que involucran la generación de intermediarios altamente reactivos. El estudio básico de los mecanismos de estas reacciones es un prerequisite básico para una futura aplicación de estas áreas en la síntesis de nuevos materiales y para el desarrollo de tecnologías modernas para bioquímica, medicina e Ingeniería Química. En este simposio se presenta una descripción de los aspectos básicos y la metodología utilizada en el estudio de los mecanismos de reacción.

"FOTOQUÍMICA Y FOTOCATÁLISIS. ASPECTOS BÁSICOS Y MECANISMOS DE REACCIÓN."

Dra. Elisa Leyva, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Autónoma de San Luis Potosí

SEMBLANZA

- Profesor Investigador, Facultad de Ciencias Químicas de UASLP
 - 60 publicaciones en revistas internacionales
 - 1300 citas en revistas indexadas
- Nivel II del Sistema Nacional de Investigadores
- Líder del CA de Química de FCQ de UASLP
- Premio Nacional de Química por SQM en Docencia en 2012
- Premio Investigador Consolidado por UASLP en 2008
- Doctorado, Depto de Química, OSU (Matthew S. Platz)
- Postdoctorado, Depto de Química, OSU, 1996-2001



- Estancias de Investigación en : Depto de Química, UCLA, U de Tejas en Austin, UWO en Canadá.
- 9 tesis de Doctorado, 19 de maestría, 13 de licenciatura

RESUMEN

La fotoquímica es el área de la química que estudia las reacciones que proceden por medio de absorción de luz. Existen muchas reacciones en procesos naturales y de laboratorio que utilizan como fuente de energía la luz. En procesos industriales, se utiliza la fotocatalisis para degradar compuestos orgánicos presentes en aguas residuales, por medio de luz y un catalizador. En el laboratorio, se pueden generar intermediarios, o especies altamente reactivas, por medio de irradiación de diferentes compuestos orgánicos, como azidas aromáticas, que pueden ser utilizadas para marcar biomoléculas. Uno de los experimentos bioquímicos más utilizados en biología es el reconocimiento específico de un ligando y un receptor. El marcado por fotoafinidad es una técnica capaz de proporcionar el etiquetado directo de una enzima o proteína por medio de un enlace covalente entre un ligando y un receptor específico.

En esta conferencia se presentarán las metodologías para estudiar mecanismos en fotoquímica y fotocatalisis.

"LA FOTOQUÍMICA COMO ENERGÍA DE ACTIVACIÓN ALTERNA."

Dra. Denisse Atenea De Loera Carrera, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Autónoma de San Luis Potosí

SEMBLANZA

- Profesor Investigador, Facultad de Ciencias Químicas de UASLP
 - 8 publicaciones en revistas internacionales
- >Nivel I del Sistema Nacional de Investigadores
- Reconocimiento Perfil deseable PRODEP (2015-2018)
- Miembro del CA de Química de FCQ de UASLP
- Doctorado, FCQ de Química de UASLP (Dra. Elisa Leyva Ramos)
- Estancia de Investigación en Depto de Química, UWO, Canadá en 2006
- Postdoctorado, Depto de Química de UCLA (Dr. Miguel A. García-Garibay)
- Postdoctorado, FCQ de Química de UASLP (Dra. Elisa Leyva Ramos)
- 2 tesis de maestría y 1 tesis de licenciatura

RESUMEN

En los últimos años se le está dando mucho interés al cuidado del medio ambiente, y el campo de la química orgánica no se queda atrás. En los 90s surgió la Química Verde con la colaboración de gobierno, industria y academia de los Estados Unidos. El propósito de esta química es prevenir en lugar de remediar la contaminación en la generación de procesos químicos.

Para lograr la aplicación de la Química Verde en la síntesis orgánica se ha recurrido al uso de técnicas de microescala, reacciones de multicomponentes, se está haciendo uso de medios alternos de reacción, así como energías alternativas de activación como microondas, infrarrojo, ultrasonido y triboquímica.

El uso de la luz ultravioleta (fotoquímica) como energía de activación no ha sido considerada debido a que al ser de mayor energía en comparación con las técnicas utilizadas actualmente se tiene el temor de que genere mezcla de productos, ya que los mecanismos de reacción involucrados en una reacción fotoquímica son principalmente radicalarios, lo que hace pensar en reacciones en cadena y mezcla de productos. En esta



ponencia les voy a presentar algunos ejemplos del uso de la fotoquímica como una energía de activación alterna en síntesis orgánica.

"AMPLIANDO EL ENTENDIMIENTO DE LOS PROCESOS FOTOCATALÍTICOS MEDIANTE EL USO DE TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS CONVENCIONALES."

Dr. Próspero Acevedo Peña, Facultad de Química, UNAM

SEMBLANZA

- Postdoctorado, Facultad de Química, UNAM
 - 21 publicaciones en revistas internacionales
- Nivel I de Sistema Nacional de Investigadores
- Doctorado en Ciencias Químicas, UAM
- Postdoctorado, UNAM (2013-2015)
- Arbitro en revistas: *Electrochimica Acta*, *Journal of Physical Chemistry*, and *Journal of Electrochemistry Society*.
- 1 tesis de maestría y 3 tesis de licenciatura

RESUMEN

La fotocatalisis es una alternativa ambientalmente amigable para descontaminar agua y aire, producir moléculas que permitan el almacenamiento de energía tales como: H_2 a partir de agua o, hidrocarburos a partir de la reducción de CO_2 ; incluso, como una alternativa para sintetizar diferentes compuestos. Debido a que la fotocatalisis es un proceso químico que involucra la transferencia de portadores de carga, generados por la absorción de fotones, entre un material sólido (semiconductor) y una especie en disolución; el empleo de técnicas electroquímicas para la caracterización de los semiconductores, así como la evaluación del impacto de diferentes especies redox involucradas en el proceso fotocatalítico, resulta en una estrategia cada vez más popular para la obtención de una mayor entendimiento de los procesos fotocatalíticos, así como del impacto de la modificaciones hechas al fotocatalizador.

En la presente ponencia se expondrán dos casos en los que, mediante técnicas electroquímicas convencionales, se ha obtenido mayor información acerca de: *i)* El impacto que tiene la modificación de materiales compuestos ZrO_2-TiO_2 con CuO , en la reducción fotocatalítica de agua para la producción de H_2 , y *ii)* el impacto de las especies presentes en la disolución, sobre el proceso de reducción fotocatalítica de 4-Nitrofenol empleando compuestos ZrO_2-TiO_2 .

"METANACIÓN DE CO_2 CATALIZADA POR COMPLEJOS Y NANOPARTÍCULAS DE METALES DE TRANSICIÓN SOPORTADOS EN ÓXIDOS METÁLICOS: EVIDENCIA ESPECTROSCÓPICA DE INTERMEDIARIOS DE REACCIÓN."

Dr. Juan Carlos Fierro González, Departamento de Ingeniería Química, IT de Celaya

SEMBLANZA

- Profesor Investigador Departamento de Ingeniería Química, IT de Celaya
- >30 publicaciones en revistas internacionales
- >1200 citas en revistas indexadas
- Nivel II del Sistema Nacional de Investigadores
- Líder del cuerpo académico de Química de Nanomateriales de IT de Celaya
- Presidente de Asociación Mexicana de usuarios de Sincrotrón AMEDUS
- 14 tesis de maestría y 2 tesis de doctorado



- Zuhair Munir Award for Best Postdoctoral dissertation 2006 in UC Davis
- Representante mexicano para el Premio de Joven Investigador de la Federación Iberoamericana de Sociedades de Catálisis 2014 y 2016.

RESUMEN

Existe una gran motivación por encontrar estrategias que eviten el aumento en la concentración de CO₂ en la atmósfera. En general, se ha realizado investigación en tres direcciones: (a) mejoramiento de procesos de combustión, (b) captura de CO₂ y (c) uso de CO₂ como reactivo para producir otros compuestos químicos. La dificultad de utilizar el CO₂ como reactivo químico radica en su alta estabilidad, por lo que numerosos catalizadores han sido probados con la intención de activar los enlaces del CO₂ y transformarlo. Entre las distintas reacciones que se han estudiado, la metanación de CO₂ (i.e., $\text{CO}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$) tiene la ventaja de involucrar moléculas estructuralmente simples, lo que podría implicar que sus intermediarios serían también simples y podrían ser caracterizados espectroscópicamente. La comprensión del mecanismo de metanación de CO₂ ayudaría a entender la naturaleza de los sitios activos en catalizadores sólidos que participan en reacciones de hidrogenación de CO₂.

En la literatura hay un debate sobre el modo en que ocurre la metanación de CO₂ catalizada por metales soportados. Específicamente, aún no se ha establecido si la reacción procede por un mecanismo que implica la formación de carbonilos de los metales soportados o si el CO₂ se activa en el soporte en forma de carbonatos y bicarbonatos que son luego hidrogenados. Parte del debate tiene su origen en la complejidad estructural de los catalizadores que comúnmente se estudian, pues estos consisten de partículas del metal (e.g., Ni, Ru, Rh, Pt) de varios tamaños y formas distribuidas de manera prácticamente aleatoria sobre superficies policristalinas de óxidos metálicos. Con la intención de simplificar la estructura de los catalizadores y estudiar a detalle su funcionamiento, en nuestro grupo hemos preparado catalizadores de complejos organometálicos de Ru y Pt soportados en óxidos metálicos y hemos investigado el modo en que cambian sus estructuras al tiempo que funcionan como catalizadores mediante el uso de técnicas espectroscópicas. Nuestros resultados enfatizan la importancia de la simplicidad y uniformidad de los catalizadores sólidos en la interpretación de datos espectroscópicos sobre su estructura.



SIMPOSIO 3

3. "Protección solar una visión Químico- Cosmética.", Coordina: Dr. David Quintanar, Presidente de la Sociedad de Químicos Cosmetólogos de México A.C.- SQCM

"¿Protección solar, como se encuentra el mercado?" Q.F.B. Ana María Xóchitl Calderón Duarte. Asesor, consultor independiente en cosmética avanzada.

"Conceptos y principios de acción de los protectores solares." Dr. Néstor Mendoza Muñoz. Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad de Colima.

"Efectos químicos en la piel por exposición a radiaciones." Dr. Gerardo Leyva Gómez. Investigador en Ciencias Médicas "C" del Laboratorio de Tejido Conjuntivo en el Instituto Nacional de Rehabilitación, Secretaría de Salud.

"La nanotecnología en la protección solar." Dr. David Quintanar Guerrero. Presidente de la Sociedad de Químicos Cosmetólogos de México, AC.

Simposio 3

"PROTECCIÓN SOLAR UNA VISIÓN QUÍMICO- COSMÉTICA."

Coordina: Dr. David Quintanar, Presidente de la Sociedad de Químicos Cosmetólogos de México A.C.- SQCM

RESUMEN GENERAL

En la actualidad son bien conocidos los daños patológicos que puede producir la radiación solar (e. g. cáncer de piel, quemaduras, arrugas y envejecimiento prematuro) en particular las ondas electromagnéticas UVB y UVA. Si bien los protectores solares no evitan completamente los daños, la utilización de los mismos logra reducirla considerablemente. Dependiendo de las sustancias que contengan estos productos pueden ser clasificados como filtros o bloqueadores, los primeros son compuestos orgánicos que absorben la radiación ultravioleta por su estructura química generalmente basada en entidades químicas con dobles ligaduras conjugadas y/o grupos cromóforos capaces de captar la energía incidente y emitirla como radiación térmica, inocua para la piel. Sustancias orgánicas que protegen contra radiación UVB incluyen salicilatos, cinamatos y ácido para-aminobenzóico (PABA) y sus esteres. Filtros con protección UVA incluyen avobenzonas y benzofenonas. Los segundos son materiales inorgánicos que funcionan como "espejos reflectores" o pantallas que reflejan, dispersan y/o bloquean la radiación UV impidiendo que la radiación llegue a la piel. En general son óxidos metálicos tales como TiO_2 y ZnO con talla micro y nanométrica. Las últimas tres décadas han estado marcadas por una extensa investigación químico-cosmética para el desarrollo de nuevas moléculas con nuevas y mejores propiedades como filtros o bloqueadores, el análisis y caracterización de sustancias de origen vegetal con propiedades antisolares, el desarrollo de novedosas formulaciones para mejorar su estancia en piel y prolongar sus efectos, la implementación de nuevas tecnologías para eficientar efectos, manejo y aplicación de productos antisolares, la armonización de aspectos regulatorios, etc. En el presente simposium se analizan y discuten cuatro aspectos fundamentales para el desarrollo químico-cosmético de sistemas antisolares:

- a) Efectos químicos en la piel por exposiciones a radiaciones. Se revisan los tipos de radiaciones y su relación con la piel destacándose los aspectos químicos y bioquímicos relacionados y sus implicaciones con el daño fisiológico y cosmético.
- b) Conceptos y principios de los protectores solares. Se analiza la funcionalidad de las diferentes familias de filtros y pantallas solares basados en su análisis químico estructural. Se relaciona dicha



funcionalidad a su factor de protección solar (FPS) y propiedades fisicoquímicas estableciéndose las bases para su formulación y tipo de producto ideal.

- c) La nanotecnología en la protección solar. Se discuten las implicaciones que la nanotecnología, como campo emergente, está teniendo sobre la formulación, funcionalidad y desarrollo de productos antisolares destacándose las ventajas y desventajas de estos materiales.

Regulación de filtros solares. Se analizan las normatividades que rigen a las moléculas y productos antisolares en diferentes países y en particular el estado del arte nacional

"¿PROTECCIÓN SOLAR, COMO SE ENCUENTRA EL MERCADO?"

Q.F.B. Ana María Xóchitl Calderón Duarte. Asesor, consultor independiente en cosmética avanzada.

SEMBLANZA

Q.F.B. por la UNAM Facultad de estudios Superiores Cuautitlán. Diplomado en Farmacología Clínica, Facultad de Medicina. 11 años de experiencia en la industria farmacéutica y cosmética en áreas desde aseguramiento de Calidad, Control de Calidad, Desarrollo e Investigación y Asuntos regulatorios. Ha presentado diversos seminarios, congresos, cursos de capacitación; en temas como: paneles entrenados, eficacia cosmética, estudios a nivel laboratorio, calidad, etc. ; con sitio en México, Argentina, Colombia, Francia, Inglaterra, Suiza. Actualmente se desempeña como asesor, consultor independiente en cosmética avanzada, miembro activo de mesa directiva en la SQCM y comité ISO en CANIPEC.

RESUMEN

Regulación de filtros solares. Una visión general del panorama actual en materia de regulación en filtros solares, en la actualidad la regulación se encuentra de manera estructurada en el viejo mundo países europeos van a la vanguardia en el establecimiento de normatividad aplicable en productos de protección solar, esta "tendencia en regulación" migra por el sur del continente hacia América siendo países sudamericanos los primeros en tomar la cabeza en esta materia, países como: Brasil, Argentina, Colombia, entre otros ... y México? . Estados Unidos en nuestra otra frontera con sus propias leyes también nos lleva algunos años en este tema la pregunta es de nuevo y México?

"CONCEPTOS Y PRINCIPIOS DE ACCIÓN DE LOS PROTECTORES SOLARES."

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

SEMBLANZA

Es Profesor e investigador de Tiempo Completo en la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad de Colima. Estudió la carrera de Químico Farmacéutico Biólogo en la Universidad Nacional Autónoma de México misma institución donde cursó sus estudios de Maestría y Doctorado en Ciencias Químicas. Desde Febrero de 2013 se desempeña como Coordinador Científico de la Sociedad de Químicos Cosmetólogos de México, A.C., donde diseña y coordina actividades técnico-científicas para el gremio cosmético. Sus líneas de investigación principales son: Preparación y evaluación de sistemas coloidales con aplicación en el área farmacéutica, cosmética e imaginológica; y Diseño de sistemas de liberación controlada de moléculas de interés farmacéutico y cosmeceútico.

RESUMEN



En esta conferencia se abordará la conceptualización de lo que son y cómo actúan los protectores solares. Se hablará de manera general de la química de los filtros solares químicos, de su mecanismo de acción y de las tendencias en la búsqueda de nuevas moléculas más eficaces y seguras. De igual manera, se echará un vistazo a los principios fisicoquímicos que rigen el accionar de las pantallas solares físicas, uno de los aspectos a señalar es la importancia del tamaño de partícula en la acción de este tipo de protectores solares.

"EFECTOS QUÍMICOS EN LA PIEL POR EXPOSICIÓN A RADIACIONES."

Dr. Gerardo Leyva Gómez. Investigador en Ciencias Médicas "C" del Laboratorio de Tejido Conjuntivo en el Instituto Nacional de Rehabilitación, Secretaría de Salud.

SEMBLANZA

Miembro del Sistema Nacional de Investigadores Nivel I e Investigador en Ciencias Médicas "C" del Laboratorio de Tejido Conjuntivo en el Instituto Nacional de Rehabilitación, Secretaría de Salud. Llevó a cabo sus estudios de Licenciatura de Químico Farmacéutico Biólogo en la UNAM. Posteriormente cursó la Maestría y Doctorado en el Programa de Ciencias Químicas de la UNAM. Realizó una estancia de investigación en el laboratorio de Tecnología Farmacéutica en la Universidad de Ginebra, Suiza. Su trabajo de investigación está enfocado en el análisis biomecánico de la piel y sus secuelas, desarrollo de nuevos medicamentos dérmicos, modelos de permeación de fármacos *in vitro*, síntesis y caracterización de biopolímeros con actividad moduladora de procesos inflamatorios en pacientes con quemaduras y nuevos medicamentos nanoparticulados para padecimientos emergentes.

RESUMEN

Es de amplio conocimiento que la radiación solar produce diversos cambios en la piel, y la mayor parte del trabajo de investigación en el desarrollo de nuevos productos para su cuidado ha sido enfocado en aliviar o disminuir los efectos de la radiación UV. Sin embargo, es importante tomar en cuenta los efectos químicos y biológicos producidos por la exposición a otro tipo de radiación que comprende el espectro electromagnético, incluso, tratándose de radiaciones no ionizantes. Las radiaciones ionizantes pueden tener efectos directos a corto y largo plazo de acuerdo a la dosis de incidencia. Adicionalmente, los mecanismos de afectación por radiación UV suelen comprender una incidencia directa sobre la piel y una secuencia de reacciones que se desencadenan a nivel químico y biológico, es de notar que hay un incremento de zonas urbanas con altos índices de contaminantes que representa una alta exposición a sustancias xenobióticas, y que generalmente potenciarán sus efectos dañinos en combinación con la radiación UV sobre la piel. Por tal motivo en la presentación de este tema de interés general se abordarán los efectos químicos que tienen diversos tipos de radiación sobre la piel y su combinación con agentes xenobióticos con el objetivo de ampliar el panorama sobre las afectaciones por radiación en la piel.

"LA NANOTECNOLOGÍA EN LA PROTECCIÓN SOLAR."

Dr. David Quintanar Guerrero. Presidente de la Sociedad de Químicos Cosmetólogos de México, AC.

SEMBLANZA

QFB y doctorado con honores por UNIGE, Suiza y Lyon, Francia (repatriado en 1998). Profesor Titular C (PRIDE D y SNI III). Investigador invitado por Novartis (2005). Galardonado con los premios: Estatal de Ciencia y Tecnología (COMECYT) 2008, CANIFARMA veterinario 2011 y humano 2013 y 2015, ALEJANDRIA 2012, PROFOPI, entre otros. Tiene 310 congresos, 117 artículos en revistas indizadas de alto impacto (>1700 referencias, h-index = 22), 4 capítulos de libros y 16 patentes. Ha dirigido 75 tesis licenciatura, 14 maestría y 10 doctorado. Desde el 2016 es el presidente de la Sociedad de Químicos Cosmetólogos de México, AC.



RESUMEN

El mercado de protección solar está en constante cambio gracias al avance de diversas áreas tecnológicas. Una de las tecnologías emergentes con mayor impacto para diferentes disciplinas es la nanotecnología. La cual se define como el área del conocimiento que trata acerca del control de la materia en dimensiones cercanas al intervalo de 1 a 100 nanómetros en tamaño. La nanotecnología comprende la representación gráfica, la medición, el modelado y la manipulación de la materia en una escala nanométrica. En la presente plática se revisan desde los conceptos fundamentales de la nanotecnología hasta los diversos materiales y sistemas que están teniendo impacto sobre el desarrollo de productos cosméticos destinados a la protección solar, sus ventajas y desventajas e implicaciones futuras.

Existen varias nanoestructuras con diferentes implicaciones tecnológicas para diferentes industrias tales como nanoemulsiones, nanopartículas, liposomas, micelas, nanotubos de carbono, dendrímeros, *quantum dots*, nanocristales, etc. Sin duda las nanoemulsiones y las nanopartículas de diferentes naturalezas químicas (e. g. lípidos, polímeros y metales) son las dispersiones que mayor impacto están teniendo en la industria cosmética y en particular en el desarrollo de productos para protección solar. Las nanoemulsiones son dispersiones líquido-líquido en general aceite/agua donde los glóbulos son disminuidos a tamaño submicrónico por métodos físicos de dispersión a alta energía. Las nanopartículas son sistemas coloidales sólidos, generalmente formados de materiales macromoleculares (biodegradables o no), lípidos o materiales inorgánicos, en la que una sustancia activa (e. g. filtro solar) puede ser incorporada por absorción o unida químicamente o bien el mismo material solo puede manifestar funcionalidad diferente por su talla submicrónica. Dependiendo de su arquitectura las nanopartículas pueden ser clasificadas en nanocápsulas donde un diminuto glóbulo oleoso es envuelto por una fina membrana y las nanoesferas que son estructuras matriciales sólidas completas siendo la talla de estos sistemas entre 50 y 600 nm.

Recientemente, nuestro grupo comparó el nivel de penetración dérmica por la técnica de remoción de estrato corneo (*tape stripping*) de octilmetoxicinamato, uno de los 17 filtros solares aceptados para formulaciones cosméticas, con tres formulaciones, una emulsión convencional de talla de glóbulo de 3 μm , una en nanoemulsión elaborada por dispersión rotor estator con talla de glóbulo menor a 500 nm, y nanocápsulas de talla menor a 500 nm producidas por el método de emulsificación difusión, los resultados mostraron una penetración y estancia en piel del filtro solar mayor con las formulaciones nanométricas que la convencional. La mejor penetrabilidad la tuvo la nanoemulsión seguida de las nanocápsulas y por último la emulsión, estos resultados han sido consistentes con otras investigaciones similares y confirman una penetración dependiente de la talla de partícula y por ende del valor de la talla submicrónica.

La nanotecnología es un tópico primario para ingredientes inorgánicos utilizados como pantallas solares en particular para el óxido de zinc y dióxido de titanio los cuales tienen propiedades químicas, mecánicas y ópticas substancialmente diferentes a sus polvos micrométricos los cuales presentan pobre textura y desfavorable apariencia cosmética. Gracias a los avances en las operaciones de molienda por micronización es posible obtener estos óxidos en talla nanométrica (≤ 100 nm). Tanto el ZnO como el TiO₂ nanoparticulados conservan sus propiedades reflectoras, difractoras, dispersoras y bloqueadoras pero no producen el desagradable blanqueamiento o efecto cosmético de piel de “payaso” ya que al ser aplicados sobre la piel forman fácilmente una delgada capa transparente con mejores propiedades fotoprotectoras. A pesar de las ventajas nanotecnológicas de estos compuestos inorgánicos un constante debate sobre ellos es su potencial efecto adverso. En este sentido diversas investigaciones han mostrado que estos materiales en talla nanométrica no son capaces de penetrar piel porcina y humana intacta y aunque pueden ser retenidas, en particular tallas menores a 200 nm, en folículo piloso son rápidamente eliminadas por el flujo de sebo y eliminadas en ciclos normales de descamación o lavado. Es importante señalar que no hay evidencia concreta de geno- o citotoxicidad o efectos inmunogénicos en queratinocitos viables y aunque estudios en piel afectada por radiación son necesarios, todo parece indicar que su uso será inocuo considerando que ya han sido utilizados en esta talla al haber sido micronizados. La única excepción para el uso de ZnO o TiO₂

nanoparticulados es en productos en aerosol ya que en este caso si hay evidencia de severos efectos en pulmones por inhalación.

Las nanopartículas lipídicas sólidas se diferencian de las nanoemulsiones por estar formadas con lípidos de baja toxicidad que son sólidos a temperatura ambiente. Estas dispersiones han demostrado ser excelentes acarreadores para filtros solares en la piel. Diversas investigaciones han demostrado que nanopartículas lipídicas sólidas cargadas con diversos filtros solares incrementan su efecto protector a la radiación UV al ser comparadas con emulsiones o/w. Se ha demostrado que las nanopartículas lipídicas sólidas son capaces de formar una película semioclusiva con liberación controlada de los filtros solares lo que optimiza su tiempo de exposición a piel y disminuye su lavado. Un atractivo adicional con estas nanopartículas es la posibilidad de producirlas a nivel industrial por procesos de homogenización a alta presión y en general, los ingredientes involucrados en su preparación son compatibles con la mayoría de las formulaciones y son materiales generalmente reconocidos como seguros (GRAS).

Bibliografía.

1. Andreassi, M. Sunscreens and photoprotection. *Expert Rev. Dermatol.* 6 (2011) 433-435.
2. Nasir, A., Wang, S., Friedman, A. The emerging role of nanotechnology in sunscreens: an update. *Expert Rev. Dermatol.* 6 (2011) 437-439.
3. Quintanar-Guerrero D., Allémann E., Fessi H., Doelker E., Preparation techniques and mechanisms of formation of biodegradable nanoparticles from preformed polymers, *Drug Dev. Ind. Pharm.* **24** (1998) 1113-1128.
4. Quintanar-Guerrero D., Allémann E., Doelker E., Fessi H., Preparation and characterization of nanocapsules from preformed polymers by a new process based on emulsification-diffusion technique, *Pharm. Res.* **15** (1998) 1056-1062.
5. Olvera-Martínez B.I., Cázares-Delgadillo J., Calderilla-Fajardo S.B., Villalobos-García R., Ganem-Quintanar A., Quintanar-Guerrero D., Preparation of polymeric nanocapsules containing octyl methoxycinnamate by the emulsification-diffusion technique: Penetration across the stratum corneum, *Int. J. Pharm.* **94** (2005) 1552-1559.
6. Quintanar-Guerrero D., Tamayo-Esquivel D., Ganem-Quintanar A., Allémann E., Doelker E., Adaptation and optimization of the emulsification-diffusion technique to prepare lipidic nanospheres, *Eur. J. Pharm. Sci.* **26** (2005) 211-218.
7. Zaida Urbán-Morlán, Susana E. Mendoza-Elvira, Ricardo S. Hernández-Cerón, Sergio Alcalá-Alcalá, Humberto Ramírez-Mendoza, Abel Ciprián Carrasco, Elizabeth Piñón-Segundo, David Quintanar-Guerrero. Preparation of ethyl cellulose nanoparticles by solvent-displacement using the conventional method and a recirculation system. *Journal of the Mexican Chemical Society*, **59** (2015) 173-180.



SIMPOSIO 4

4. "Fuerzas Intermoleculares en la Educación Química.", Coordina: Dr. Adolfo Obaya, FES-Cuautitlán, UNAM

"Fuerzas Intermoleculares: Una Revisión de su Enseñanza y Aprendizaje." Dra. Lydia Raquel Galagovsky, Centro de Formación e Investigación en Enseñanza de las Ciencias, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales Universidad de Buenos Aires, Argentina

"La importancia de involucrar a los estudiantes en la construcción de modelos." Dr. Vicente Talanquer, Department of Chemistry and Biochemistry, University of Arizona. Tucson, AZ

"La importancia del modelo de óxido reducción en la Educación Química." Dra. Yolanda Marina Vargas Rodríguez y Q.F.B. Jacqueline Suarez Piña. FES-Cuautitlán, UNAM

"El ciclo del azufre en educación química y su importancia en la biotecnología ambiental." Dra. Claudia Guerrero Barajas. Unidad Profesional Interdisciplinaria de Biotecnología (UPIBI) Instituto Politécnico Nacional.

Simposio 4

"FUERZAS INTERMOLECULARES EN LA EDUCACIÓN QUÍMICA.",

Coordina: Dr. Adolfo Obaya, FES-Cuautitlán, UNAM

RESUMEN GENERAL

Las reformas educativas resaltan la importancia de generar ambientes educativos en donde los estudiantes tengan la oportunidad para involucrarse en diversas prácticas científicas. En el desarrollo de este simposio se discutirá el impacto de las fuerzas intermoleculares en la comprensión y motivación de los estudiantes. Las fuerzas intermoleculares son la causa de la mayoría de las propiedades físicas y químicas de la materia. Un conocimiento de dichas fuerzas se puede obtener de algunas observaciones generales. Un primer acercamiento en la Educación Química son los dibujos químicos para representar las fuerzas intermoleculares. Esto nos lleva a una reflexión didáctica a partir de datos de investigación educativa sobre el concepto de "modelo". Se espera que los estudiantes se involucren de manera activa en la elaboración, evaluación, y revisión de modelos con el fin de construir sus conocimientos sobre las fuerzas intermoleculares de la materia. Se discutirán estrategias para incorporar la práctica científica de modelación como eje central en el trabajo en el aula. En la corrosión de metales, oxidación de vegetales, combustión de papel o de alcohol etílico, se presentan cambios perceptibles a nivel macroscópico. A partir de estas observaciones los alumnos establecen una representación simbólica que involucra símbolos químicos, dibujos, y expresiones matemáticas utilizadas para representar situaciones químicas. Para conectar el nivel macroscópico con el nivel simbólico, se utiliza el nivel nanoscópico o submicroscópico, a partir de modelos donde el estudiante concentra su atención en los elementos químicos, en el peso, el número de oxidación y la estequiometría. El azufre es el décimo elemento más abundante en la corteza terrestre. Es un elemento esencial en los organismos vivos que comprende aproximadamente el 1% en base seca de la composición de la célula. En el modelo del ciclo del azufre las fuerzas intermoleculares tienen gran relevancia e impacto en el medio ambiente ya que incluyen la formación de la lluvia ácida, los lixiviados ácidos de minas y la corrosión de metales y concreto.

"FUERZAS INTERMOLECULARES: UNA REVISIÓN DE SU ENSEÑANZA Y APRENDIZAJE."



Dra. Lydia Raquel Galagovsky, Centro de Formación e Investigación en Enseñanza de las Ciencias, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales Universidad de Buenos Aires, Argentina

KEY WORDS

Educación Química; Lenguajes Expertos; Nivel Submicroscópico; Fuerzas Intermoleculares

RESUMEN

El primer objetivo es presentar datos que revelan la multiplicidad de códigos que se utilizan en dibujos químicos para representar las Fuerzas Intermoleculares.

El segundo objetivo es presentar una reflexión didáctica acerca del uso del término “modelo”, proveniente de datos de investigación educativa con docentes de química.

"LA IMPORTANCIA DE INVOLUCRAR A LOS ESTUDIANTES EN LA CONSTRUCCIÓN DE MODELOS."

Dr. Vicente Talanquer, Department of Chemistry and Biochemistry, University of Arizona. Tucson, AZ

RESUMEN

Las reformas educativas en la enseñanza de las ciencias en años recientes recalcan la importancia de crear ambientes educativos en las que los estudiantes tienen múltiples oportunidades para involucrarse en diversas prácticas científicas. Entre estas prácticas se destaca la construcción de modelos mecanísticos que ayuda a describir, explicar y predecir las propiedades y el comportamiento de sistemas de interés. Se espera que los estudiantes reconozcan y comprendan que la modelación de sistemas es una tarea central en distintas ciencias e ingenierías. y que se involucren de manera activa en la elaboración, evaluación y revisión de modelos con el fin de construir sus conocimientos. En esta contribución se discutirán las estrategias que estamos siguiendo en nuestros cursos introductorios de química a nivel universitario para incorporar la práctica científica de modelación como eje central en el trabajo en el aula. Adicionalmente discutiremos el impacto de este trabajo en la comprensión y motivación de los estudiantes.

"LA IMPORTANCIA DEL MODELO DE ÓXIDO REDUCCIÓN EN LA EDUCACIÓN QUÍMICA."

Dra. Yolanda Marina Vargas Rodríguez y Q.F.B. Jacqueline Suarez Piña. FES-Cuautitlán, UNAM

RESUMEN

Por definición una reacción química es un proceso en el cual partiendo de unas sustancias llamadas reactivos, se obtienen nuevas sustancias llamadas productos. En la enseñanza y aprendizaje de una reacción química, es importante que el alumno comprenda que las nuevas sustancias formadas son diferentes a las de origen, tanto en sus propiedades físicas como en las químicas. En particular, en las reacciones de óxido reducción (redox), por ejemplo la corrosión de metales, oxidación de vegetales (plátano, papa, manzana y aguacate) y combustión de papel o de alcohol etílico, se presentan cambios perceptibles a nivel macroscópico (de color, de fase, etcétera). A partir de estas observaciones regularmente se “enseña” a los alumnos las reacciones redox a nivel simbólico. La representación simbólica involucra símbolos químicos, dibujos y expresiones matemáticas utilizadas para representar situaciones químicas. Los estudiantes en general, memorizan, repiten las ecuaciones químicas, y resuelven “problemas” de una manera algorítmica. Como resultado, se reporta en la literatura que los estudiantes en muchas ocasiones adquieren conceptos



erróneos acerca de las definiciones redox, de las características de las ecuaciones químicas, y de la aplicación de los números de oxidación. Entonces con el objetivo de que el alumno comprenda conceptualmente o conecte el nivel macroscópico con el nivel simbólico, se utiliza el nivel nanoscópico o submicroscópico, a partir de modelos particulados, en donde alumno concentra su atención en los elementos químicos, en el peso, el número de oxidación y la estequiometría.

"EL CICLO DEL AZUFRE EN EDUCACIÓN QUÍMICA Y SU IMPORTANCIA EN LA BIOTECNOLOGÍA AMBIENTAL."

Dra. Claudia Guerrero Barajas. Unidad Profesional Interdisciplinaria de Biotecnología (UPIBI) Instituto Politécnico Nacional.

Explicar los ciclos biogeoquímicos permite a los científicos la comprensión de la interacción de las comunidades microbianas entre sí y su actividad en el medio ambiente. Existen muchas actividades en biotecnología ambiental desarrolladas por Químicos, Bioquímicos e Ingenieros Químicos que toman ventaja de los ciclos biogeoquímicos ya sea para mejorar la calidad del suelo o el agua contaminados, por ejemplo, para recuperar metales como cobre o uranio de diversas fuentes minerales. El azufre es el décimo elemento más abundante en la corteza terrestre. Es un elemento esencial en los organismos vivos que comprende aproximadamente el 1% en base seca de la composición de la célula. El azufre dentro de su ciclo biológico cambia de un estado de oxidación de +6 en el ión sulfato (SO_4^{2-}), a -2 en el ión sulfuro (S^{2-}). Las células requieren azufre para la síntesis de los aminoácidos cisteína y metionina y también es requerido para la síntesis de algunas vitaminas, hormonas y proteínas. Aunque el ciclo del azufre no es tan complejo como por ejemplo, el ciclo del nitrógeno, el impacto que tiene en el medio ambiente es extremadamente importante ya que incluye la formación de la lluvia ácida, los lixiviados ácidos de minas y la corrosión de metales y concreto. Debido a que el metabolismo de algunas bacterias fototróficas que son activas dentro del ciclo del azufre aún no se ha entendido completamente, su aplicación en el desarrollo de bioprocesos es escasa. Por el contrario, las bacterias reductoras de azufre (BSR) y sulfato juegan un papel muy importante en tecnologías de tratamiento de agua y biorremediación. En este trabajo se plantean las principales reacciones del ciclo biogeoquímico del azufre, se incluyen ejemplos de algunos de los microorganismos más importantes dentro del ciclo, así como los principales compuestos orgánicos involucrados. Finalmente, se explica la aplicación de algunas de las reacciones del ciclo en procesos para tratamiento de aguas residuales y biodegradación de contaminantes orgánicos que incluyen procesos técnicamente asistidos como biorreactores y procesos naturales, como la atenuación natural. Se pretende resaltar la importancia que tiene para todos los estudiantes de Química y áreas afines estudiar el ciclo del azufre en general, particularmente en aquellas reacciones involucradas dentro del ciclo biogeoquímico del azufre cuya aplicación ha sido relevante dentro de la biotecnología ambiental.

SIMPOSIO 5

5. "Síntesis de Materiales para la Producción y Almacenamiento de Energía.", Coordina: Dr. Miguel Ángel Romero Martínez del Sobral, Investigador Independiente, Puebla, México

"El Proyecto de Energía Limpia: de la predicción a la síntesis." Dr. Carlos Amador Bedolla, Facultad de Química-UNAM

"Preparación y caracterización del $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ por síntesis sonoquímica, solvotermal y por electrohilado con uso en baterías recargables ion-litio" Dr. Eduardo Maximiano Sánchez Cervantes, Facultad de Química-UANL

"Materiales Cerámicos Polifuncionales con Aplicaciones en Medioambiente y Energía." Dra. Issis Claudette Romero Ibarra, Instituto Politécnico Nacional

"Síntesis de Nuevos Materiales Energéticos." Dr. Miguel Ángel Romero Martínez del Sobral, Investigador Independiente, Puebla, México

Simposio 5

"SÍNTESIS DE MATERIALES PARA LA PRODUCCIÓN Y ALMACENAMIENTO DE ENERGÍA.",

Coordina: Dr. Miguel Ángel Romero Martínez del Sobral, Investigador Independiente, Puebla, México

"EL PROYECTO DE ENERGÍA LIMPIA: DE LA PREDICCIÓN A LA SÍNTESIS."

Dr. Carlos Amador Bedolla, Facultad de Química-UNAM

SEMBLANZA

Carlos Amador Bedolla es profesor titular de Química Teórica en la Facultad de Química, UNAM. Estudió licenciatura, maestría y doctorado en Fisicoquímica en esa misma institución. Ha realizado estancias posdoctorales y sabáticas en Case Western Reserve University, Berkeley, Santiago de Cuba y Harvard, en química, física y ciencia de materiales. Fue Secretario Académico de la Facultad de Química. Ha publicado decenas de artículos de investigación, decenas de artículos de difusión, un programa de televisión, y dos libros. Dirige el equipo multidisciplinario de predicción, síntesis y elaboración de celdas orgánicas fotovoltaicas financiado por CONACyT/SENER.

RESUMEN

El Proyecto de Energía Limpia de Harvard (HCEP) es un estudio computacional distribuido de 2.3 millones de moléculas concebidas como candidatos promisorios para crear polímeros donadores que sean usados en celdas solares de heterojuntas (fotovoltaicas orgánicas u OPVs). Calculamos las propiedades electrónicas del estado basal de estas moléculas —a través de la realización de 150 millones de cálculos teóricos de funcionales de la densidad— y empleamos el modelo de Scharber aplicado a un aceptor de PCBM para jerarquizar las moléculas en términos de su Eficiencia de Conversión de Potencia (PCE), con lo que encontramos 0.04% de moléculas que exceden 11% de eficiencia. Analizamos los bloques unitarios empleados en la síntesis virtual de las moléculas postuladas como de alta eficiencia.

En la actualidad se desarrolla e implementa un programa experimental de síntesis de algunas de estas moléculas y su empleo en la construcción de OPVs para probar la eficacia de la predicción teórica. El empleo de métodos de jerarquización que consideren, por ejemplo, otros tipos de moléculas aceptoras y/o

2016
Pachuca, Hidalgo



efectos topológicos en la eficiencia de conversión constituye otra línea de investigación en el presente. Discutimos también la adaptación de estos resultados en los objetivos sintéticos del programa experimental.

Palabras clave: Fotovoltaicas Orgánicas, Química Cuántica de Alto Rendimiento, Síntesis Orgánica

“PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DEL $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ POR SÍNTESIS SONOQUÍMICA, SOLVOTERMAL Y POR ELECTROHILADO CON USO EN BATERÍAS RECARGABLES ION-LITIO”

Dr. Eduardo Maximiano Sánchez Cervantes, Facultad de Química-UANL

SEMBLANZA

Es egresado de la Licenciatura en Ciencias Químicas del ITESM y de Doctorado en Química del Estado Sólido de la Universidad Estatal de Arizona. Actualmente es Profesor Titular B de la UANL y adscrito a la Facultad de Ciencias Químicas. Es miembro del Sistema Nacional de Investigadores Nivel 2 y Líder del Cuerpo Académico de Almacenamiento y Conversión de Energía. A la fecha ha dirigido seis tesis doctorales, seis de maestría y seis de licenciatura. Ha publicado 50 artículos en revistas indizadas en el área de química de los materiales con énfasis en materiales energéticos. Entre las revistas relevantes se debe mencionar a Nature, Chemical Society Reviews, Solar Energy Materials & Solar Cells, Electrochimica Acta y el Journal of Physical Chemistry B. Asimismo ha obtenido el Premio de Investigación en Ingeniería y Tecnología (2007 y 2014), en Ciencias Exactas (2007, 2008 y 2011) y el Premio a la Invención, modalidad patente (2015) otorgados por la UANL.

RESUMEN

En los últimos años el titanato de litio, $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ o LTO se ha perfilado como material anódico alternativo al tradicional electrodo de carbono. El presente trabajo plantea la preparación sonoquímica, solvotermal y por electrohilado del LTO con la finalidad de establecer su efecto en las características electroquímicas en las baterías ion-litio para lo cual se llevó a cabo su síntesis, caracterización morfológica, estructural y electroquímica construyendo prototipos (baterías) de ion-litio de tipo botón.

"MATERIALES CERÁMICOS POLIFUNCIONALES CON APLICACIONES EN MEDIOAMBIENTE Y ENERGÍA."

Dra. Issis Claudette Romero Ibarra, Instituto Politécnico Nacional, Ingeniería y Tecnologías Avanzadas

SEMBLANZA

Profesora-investigadora en la Unidad Profesional Interdisciplinaria en Ingeniería y Tecnologías Avanzadas (UPIITA), IPN. En el 2014 fue catedrática-CONACYT comisionada a la UAM-Iztapalapa. Del 2012 al 2014 realizó una estancia posdoctoral en el IIM, UNAM. Doctora en Ciencias Químicas por la UNAM y egresada de la Fac. de Química. Cuenta con más de veinte publicaciones en revistas indizadas con más de 200 citas y dos solicitudes de registro de patente. Premio al Fomento al Patentamiento y la Innovación-2010. Reconocimiento: Mujeres en la Ciencia L'Oreal-UNESCO-AMC de Ciencias-2013. Miembro del SNI nivel I.

RESUMEN

Una de las grandes problemáticas que enfrentamos en la actualidad es el aumento de las emisiones de gases de efecto invernadero (GEI) en la atmósfera. El 6 de abril de 2016 se publicó en la Gaceta Oficial de la Cd. de México (no. 44) el Programa para Contingencias Ambientales Atmosféricas, debido a las cifras



alarmantes de contaminación. Este aumento en la contaminación proviene principalmente del desbalance generado por motores de combustión interna y diversos procesos industriales (quema de combustibles fósiles como: carbón, petróleo y gas; el autotransporte, las plantas industriales, deforestación y actividades agrícolas, etc.), lo cual afecta el medio ambiente y la salud humana. Para mitigar estos problemas es necesario el desarrollo y uso de nuevos materiales aplicables a tecnologías enfocadas en energías limpias y sostenibles. Esta plática versará sobre el diseño, síntesis y evaluación de nuevos materiales que por medio de un proceso de quimisorción puedan capturar CO_2 (un gas de efecto invernadero), que funcionen como catalizadores heterogéneos en la generación de energéticos limpios (biodiesel y gas de síntesis, $\text{CO} + \text{H}_2$) y que puedan ser usados como cátodos en dispositivos de almacenamiento de energía como baterías de ion litio. Se presentan los resultados de la síntesis de varios materiales por las técnicas de estado sólido, hidrotermal y solvotermal asistido a microondas. Los materiales se caracterizaron estructural y microestructuralmente por medio de DRX, MEB y Adsorción volumétrica de N_2 . Además, se presentan resultados de la evaluación de cada uno de estos materiales en diversas aplicaciones ambientales y energéticas.

"SÍNTESIS DE NUEVOS MATERIALES ENERGÉTICOS."

Dr. Miguel Ángel Romero Martínez del Sobral, Investigador Independiente, Puebla, México

SEMBLANZA

Cursó sus estudios de licenciatura y maestría en Química en la UNAM recibiendo, respectivamente, la Medalla Gabino Barreda (1984; 1986)). Completó estudios de doctorado en la Universidad de British Columbia (UBC), Canadá (con beca-reconocimiento predoctoral Isaac Walton Killam Memorial (1986-1988) y la UBC University Graduate Fellowship (1989-1990)). En 1992 trabajó durante un año como Investigador Asociado en el Instituto de Química de la UNAM; en 1994 trabajó como post-doctorado en la Universidad de Ottawa; y en 1996 fungió como investigador asociado en la Universidad de UBC. Actualmente es asesor en la empresa NUTEK, S.A. de C.V., en donde creó el departamento de Síntesis Orgánica. Trabaja también como investigador independiente en la creación de nuevos materiales energéticos. Es miembro activo de la Sociedad Pirotécnica Internacional y miembro del Comité Ejecutivo Nacional de la Sociedad Química de México, fungiendo actualmente como Vocal Industrial. Sus publicaciones versan sobre síntesis de productos naturales, compuestos de interés teórico, materiales energéticos; así como el desarrollo de nuevas metodologías sintéticas.

RESUMEN

Se describe la preparación de nuevos materiales energéticos con potencial uso como explosivos y propelentes. Entre los criterios tomados en cuenta para el diseño y la síntesis de estos materiales está la disponibilidad y precio de los materiales de partida, la sensibilidad térmica y mecánica, velocidad de detonación moderada o alta, y el requerimiento de un número reducido de pasos sintéticos. Entre los materiales preparados destacan compuestos con funcionalidad simple, funcionalidad múltiple, líquidos iónicos, análogos más seguros de altos explosivos sensibles como el PETN y la nitroglicerina, así como derivados de productos farmacéuticos comunes. Se discuten algunas de las propiedades experimentales y teóricas de los compuestos preparados, así como su posible uso como materiales energéticos. Por otra parte se propone el uso del concepto de "unidades explosofóricas". Finalmente se describe el descubrimiento de una nueva reacción dominó para la síntesis de azidas alílicas.



SIMPOSIO 6

6. "Desarrollo de Fármacos: Estrategias químico-farmacéuticas en la búsqueda de sustancias bioactivas."
Coordina: Dr. Gabriel Navarrete Vázquez, Universidad Autónoma del Estado de Morelos.

"La Química Computacional como Auxiliar en el Diseño Fármacos: Experiencias con Compuestos Tricíclicos y Compuestos de Origen Natural." Dr. Marco Antonio Loza Mejía. Universidad La Salle de la Ciudad de México.

" Síntesis, actividad tricomónica y candidada de derivados de 2-fenil-2*H*-indazol y 2,3-difenil-2*H*-indazol." Jaime Pérez Villanueva. Universidad Autónoma Metropolitana Unidad Xochimilco.

"Descubrimiento de Ligandos Multitarget para el Tratamiento de Diabetes Mellitus II." Dr. Sergio Hidalgo Figueroa. Universidad Autónoma Metropolitana Unidad Xochimilco.

"Descubrimiento, diseño y síntesis de ligandos selectivos del receptor σ_1 en el tratamiento experimental del dolor. Análisis *in combo* de sus efectos antinociceptivos." Dr. Gabriel Navarrete Vázquez. Universidad Autónoma del Estado de Morelos.

Simposio 6

"DESARROLLO DE FÁRMACOS: ESTRATEGIAS QUÍMICO-FARMACÉUTICAS EN LA BÚSQUEDA DE SUSTANCIAS BIOACTIVAS."

Coordina: Dr. Gabriel Navarrete Vázquez, Universidad Autónoma del Estado de Morelos.

RESUMEN GENERAL

En este simposio se abordarán las estrategias para el diseño, la síntesis y la bioevaluación de moléculas que presentan actividad frente a enfermedades crónico-degenerativas como diabetes, cáncer, enfermedades parasitarias, inflamación y dolor. Este tipo de investigación es multidisciplinaria, convergiendo en una frontera entre la química y la farmacia. Cuatro especialistas del área químico-farmacéutica de distintas instituciones de educación superior (Universidad La Salle, UAM-Xochimilco, UAM-Iztapalapa y Facultad de Farmacia, UAEM) analizarán sus experiencias en la búsqueda de moléculas bioactivas, desde el punto de vista del diseño, la síntesis química, la elección de los modelos de actividad biológica (*in vitro*, *in vivo*, *ex vivo* e *in silico*), así como la interpretación de los resultados del bioensayo. Todo esto con el fin de obtener una molécula que presente características farmacológicas adecuadas, con moderada toxicidad y que sea candidato a evaluaciones posteriores en modelos más complejos.

"LA QUÍMICA COMPUTACIONAL COMO AUXILIAR EN EL DISEÑO FÁRMACOS: EXPERIENCIAS CON COMPUESTOS TRICÍCLICOS Y COMPUESTOS DE ORIGEN NATURAL."

Dr. Marco Antonio Loza Mejía. Universidad La Salle de la Ciudad de México.

SEMBLANZA

Realizó sus estudios de posgrado en la Universidad Nacional Autónoma de México en el Departamento de Farmacia de la Facultad de Química donde desarrolló proyectos relacionados con el diseño de compuestos antitumorales. Realizó una estancia de investigación en la Facultad de Farmacia de la Universidad de Alcalá de Henares. Ha impartido varios cursos relacionados con la Química Orgánica y el Desarrollo de Fármacos



y Medicamentos a nivel licenciatura y posgrado. Actualmente es Maestro de Tiempo Completo-Investigador en la Universidad La Salle de la Ciudad de México, donde ha tenido la responsabilidad de iniciar una línea de investigación orientada al diseño y síntesis de moléculas bioactivas. Ha dirigido 8 tesis de licenciatura, 2 de maestría y es autor de 8 artículos en revistas JCR, un libro de docencia y un capítulo de libro próximo a ser publicado

RESUMEN

La química computacional es sin duda una de las herramientas más empleadas por los químicos farmacéuticos hoy en día. Y si bien, los resultados que arrojan los estudios realizados con esta técnica siempre deben ser validados experimentalmente, es cierto que constituyen una forma de orientar a los investigadores en la búsqueda de compuestos con mejor perfil farmacológico. Particularmente, en la búsqueda de compuestos intercalantes antitumorales, la modificación estructural mediante isosterismo ha sido poco empleada. Algunos derivados isostéricos de las 9-anilinoacridina han mostrado actividad citotóxica de moderada a alta, esto se ha asociado con algunos descriptores fisicoquímicos, calculados mediante métodos *ab initio* y DFT, que están relacionados con la permeabilidad y especialmente con la afinidad y el acomodo del sistema intercalante entre los pares de bases. Por otra parte, el uso del método computacional conocido como acoplamiento molecular o *docking* ha sido empleado para el diseño de nuevas moléculas activas. Una de las estrategias es partir de una estructura base con actividad conocida y realizar modificaciones a la misma con el fin de obtener moléculas con mayor afinidad hacia un cierto receptor. En nuestro grupo de investigación, hemos usado esta aproximación para el diseño de inhibidores de la percepción de quórum, compuestos antiinflamatorios entre otras actividades biológicas.

"SÍNTESIS, ACTIVIDAD TRICOMONICIDA Y CANDICIDA DE DERIVADOS DE 2-FENIL-2H-INDAZOL Y 2,3-DIFENIL-2H-INDAZOL."

Jaime Pérez Villanueva. Universidad Autónoma Metropolitana Unidad Xochimilco.

SEMBLANZA

Estudió la licenciatura en Químico Farmacéutico Biólogo en la Universidad de Guanajuato en el periodo 2000-2004. Posteriormente, ingresó al Posgrado en Ciencias Químicas de la Universidad Nacional Autónoma de México, donde obtuvo los grados de Maestro y Doctor en Ciencias en 2007 y 2013, respectivamente. En el año 2011, el Dr. Pérez se incorporó como profesor de tiempo completo a la Universidad Autónoma Metropolitana Unidad Xochimilco. Su línea de investigación se centra en el diseño y síntesis de compuestos con actividad antiinflamatoria y antimicrobiana. Hasta la fecha, el Dr. Pérez es autor de 15 publicaciones en revistas indizadas y ha presentado 29 trabajos en congresos nacionales e internacionales. Asimismo, el Dr. Pérez fue distinguido como Investigador Nacional nivel 1 ante el SNI durante el periodo (2016-2018).

RESUMEN

Trichomonas vaginalis, *Candida albicans* y *Candida glabrata* se encuentran entre los principales agentes etiológicos de la vaginitis. De acuerdo con la organización mundial de la salud (WHO), se estiman más de 170 millones de casos de tricomonosis anualmente. La infección por *T. vaginalis* puede causar inflamación severa del tracto genital femenino, lo cual se ha asociado con labor de parto pretérmino, bajo peso en neonatos, esterilidad, cáncer cervical y predisposición a adquirir VIH. Por otro lado, se sabe que 75% de las mujeres sufren de una infección vaginal por levaduras al menos una vez en su vida. La infección por *Candida* también es causa de irritación, inflamación y malestar. Como parte de nuestros esfuerzos por encontrar nuevos agentes tricomonocidas y candidocidas, en el presente trabajo se llevó a cabo la síntesis de 29 compuestos, que incluyen derivados de 2-fenil-2H-indazol y 2,3-difenil-2H-indazol. El diseño de los compuestos se basó en la fusión del núcleo de indazol que se sabe tiene actividad antiprotozoaria y del



núcleo de 1,5-difenilpirazol presente en compuestos con actividad antiinflamatoria. Los compuestos derivados de 2-fenil-2*H*-indazol se sintetizaron empleando la reacción de Cadogan, mientras que los 2,3-difenil-2*H*-indazoles se obtuvieron empleando una arilación catalizada por paladio de los respectivos 2-fenil-2*H*-indazoles. Las evaluaciones *in vitro* contra el protozooario *T. vaginalis*, revelaron que algunos 2-fenil-2*H*-indazoles y 2,3-difenil-2*H*-indazoles tienen actividad en el rango nanomolar. Además, los ensayos preliminares muestran que algunos compuestos derivados de 2,3-difenil-2*H*-indazol tienen actividad contra *C. albicans* y *C. glabrata*. Adicionalmente, estudios *in silico* de acoplamiento molecular sugieren que los 2,3-difenil-2*H*-indazoles sintetizados tienen afinidad por la enzima ciclooxigenasa 2, por lo que podrían también tener actividad antiinflamatoria.

"DESCUBRIMIENTO DE LIGANDOS MULTITARGET PARA EL TRATAMIENTO DE DIABETES MELLITUS II."

Dr. Sergio Hidalgo Figueroa. Universidad Autónoma Metropolitana Unidad Xochimilco.

SEMBLANZA

Cursó sus estudios de licenciatura en Farmacia así como la Maestría y Doctorado en la Universidad Autónoma del Estado de Morelos. Realizó una estancia posdoctoral en la Universidad Autónoma Metropolitana. Su producción científica consta de 14 artículos publicados en revistas de prestigio internacional con arbitraje. Ha sido asesor técnico de cinco tesis y director de una tesis de licenciatura. Es árbitro de 3 revistas de prestigio internacional en el área de química y farmacia. Miembro del Sistema Nacional de Investigadores Nivel 1. Ha sido profesor de química y farmacología en diferentes universidades como UPEMOR, UAEM y UNIVAC y UAM-Iztapalapa. Actualmente, su línea de investigación está dedicada a la Química Farmacéutica con experiencia en síntesis de compuestos con actividad biológica de interés farmacéutico, bioevaluación y métodos computacionales en el descubrimiento de fármacos con enfoque a enfermedades crónico degenerativas.

RESUMEN

El diseño de los compuestos 1 y 2 se basó en la similitud de grupos farmacofóricos de agonistas de PPAR y GPR40. Con el fin de encontrar nuevos compuestos con actividad biológica mejorada, este trabajo describe un nuevo agonista dual PPAR-GPR40. Se sintetizaron dos compuestos, que se prepararon siguiendo una ruta de síntesis multipasos y los niveles relativos de expresión de ARNm de PPAR, GLUT4 y GPR40 se estimaron en cultivos de células, así como la secreción de insulina y los niveles de $[Ca^{2+}]$. El compuesto 1 mostró un aumento de 7 veces la expresión de ARNm de PPAR γ , que a su vez mejora los niveles de expresión de GLUT4 con respecto de control y pioglitazona. También mostró un aumento de 2 veces en el nivel de $[Ca^{2+}]$ intracelular permitiendo una mejora en la liberación de insulina, siendo tan activo como control positivo (glibenclamida), efectuando también un aumento de 2 veces en la expresión de ARNm de GPR40. Sin embargo, el compuesto 2 mostró una actividad más baja que el compuesto 1. La actividad antidiabética del éster de 1 se determinó a 50 mg/Kg de dosis única utilizando un modelo de ratones diabéticos por estreptozotocina-nicotinamida. Los resultados indicaron una disminución moderada de los niveles de glucosa en plasma a través de las 7 h post-administración. Además, se llevó a cabo un estudio acoplamiento molecular del compuesto 1 sobre los receptores PPAR γ y GPR40, que muestra gran afinidad para ambos receptores. Hemos observado importantes interacciones polares entre el grupo carboxílico y restos principales en el cavidades. Por tanto, el compuesto 1 tiene un potencial para el desarrollo de agentes antidiabéticos con novedosa actividad dual.

"DESCUBRIMIENTO, DISEÑO Y SÍNTESIS DE LIGANDOS SELECTIVOS DEL RECEPTOR σ_1 EN EL TRATAMIENTO EXPERIMENTAL DEL DOLOR. ANÁLISIS IN COMBO DE SUS EFECTOS ANTINOCICEPTIVOS."



Dr. Gabriel Navarrete Vázquez. Universidad Autónoma del Estado de Morelos.

SEMBLANZA

Cursó sus estudios de QFB y Maestría en Farmacia, obteniendo la Medalla “Alfonso Caso” y la Mención Honorífica a la Mejor Tesis de posgrado en la UNAM, donde también obtuvo el grado de Doctor en Ciencias. Fue alumno del Residential School in Medicinal Chemistry y realizó una estancia postdoctoral en la Unidad de Biomedicina de FES-Iztacala. Posee una producción científica de 73 artículos publicados en revistas de prestigio internacional con arbitraje, los cuales han sido citados 1239 veces, con un índice h = 19. Ha dirigido y titulado a 5 alumnos de doctorado, 16 de maestría y 30 de licenciatura. Es Profesor Investigador Titular “C” en la Licenciatura y el posgrado de la Facultad de Farmacia, UAEM. Es miembro del Sistema Nacional de Investigadores nivel 3. Es editor académico regional del Journal of Chemistry y Medicinal Chemistry (Bentham). Arbitro de 55 revistas de prestigio internacional. Su línea de investigación es la Química Farmacéutica (diseño, síntesis y bioevaluación) de sustancias heterocíclicas con interés farmacológico.

RESUMEN

El dolor es una experiencia sensorial y emocional desagradable asociada con daño concreto o latente en el tejido. Los analgésicos tradicionales (AINES) y los esteroidales son los más utilizados en la terapia, sin embargo todos ellos muestran efectos secundarios bien conocidos y han limitado la eficacia en el tratamiento de la nocicepción, que se define como el proceso neurofisiológico subyacente a la sensación de dolor. Esto refleja la necesidad de continuar la búsqueda de nuevos y mejores fármacos antinociceptivos, con mecanismo de acción novedosos.

En este trabajo se diseñaron una serie de compuestos de tipo aminoetilariloxiacetamida, los cuales se sintetizaron y ensayaron como ligandos de los receptores σ_1 y σ_2 , cuyo antagonismo ha sido reportado como un nuevo blanco para la terapia antinociceptiva. Varios compuestos mostraron una alta afinidad y selectividad por los receptores σ_1 ($K_i = 320.42$ y 6 nM) siendo 36 veces más selectivos sobre el receptor σ_1 que sobre el σ_2 . El análisis mediante acoplamiento molecular de los compuestos más activos sobre un modelo del receptor σ_1 construido mediante homología mostró interacciones electrostáticas entre el anillo ionizado de morfolina o piperidina y Asp126, así como importantes contactos con los residuos Tyr120, His154 y Trp164. El análisis de eficiencia del ligando, así como la toxicología *in vitro* revelaron una excelente calidad intrínseca de los compuestos. Los efectos de los compuestos fueron ensayados *in vivo* en varios modelos murinos de dolor (neuropático, artrítico e inflamatorio) demostrando su efecto como agentes antinociceptivos.



SIMPOSIO 7

7. "Química Orgánica. Síntesis Total." Coordina: Dr. J. Martín Torres Valencia, Presidente Academia Mexicana de Química Orgánica- AMQO

"Síntesis Total de Productos Naturales Carbo- y Heterocíclicos." Dr. Joaquín Tamariz Mascarúa. Escuela Nacional de Ciencias Biológicas. Instituto Politécnico Nacional

"<Serpientes y Escaleras> en la Síntesis Total de *Flustraminas* de *Flustra foliacea*." Dra. Martha Sonia Morales Ríos. Departamento de Química del Cinvestav-IPN

"Secuencias radicalarias-iónicas: Herramientas útiles en síntesis orgánica." Dr. Alejandro Cordero Vargas. Instituto de Química- UNAM

"Una nueva aproximación poco tóxica y muy accesible para la síntesis total de alcaloides." Dr. Fernando Sartillo Piscil. Facultad de Química de la Benemérita Universidad Autónoma de Puebla (BUAP), Puebla, México

Simposio 7

"QUÍMICA ORGÁNICA. SÍNTESIS TOTAL."

Coordina: Dr. J. Martín Torres Valencia, Presidente Academia Mexicana de Química Orgánica- AMQO

RESUMEN GENERAL

La síntesis orgánica es una disciplina fundamental de la química que permite transformar las moléculas aisladas de la naturaleza para formar otros compuestos de origen natural (síntesis parcial), o construirlas a partir de moléculas mucho más sencillas (síntesis total).

La síntesis de moléculas de interés a partir de compuestos químicos sencillos es una tarea multifacética. La estrategia debe considerar las transformaciones químicas en una secuencia que pueda conducir de manera plausible a la estructura objetivo, teniendo en cuenta que el número de pasos y el rendimiento de cada transformación determinará la eficacia de una síntesis exitosa. Se puede emplear la analogía de la síntesis con el juego infantil muy conocido, Serpientes y Escaleras, donde la capacidad para producir un compuesto es una Escalera sintética y la falta de eficacia es una Serpiente anti-sintética. La búsqueda de una vía de síntesis que evite todas las serpientes es muy difícil, ya que en el espacio de reacciones químicas hay pocas escaleras, pero muchas, muchas serpientes.

En los últimos dos décadas, muchos investigadores han enfocado sus esfuerzos en desarrollar síntesis orgánicas con el punto de vista menos contaminante posible. Para este fin, se han desarrollado desde reactivos, disolventes, catalizadores y hasta estrategias sintéticas que han ofrecido algunas treguas al medio ambiente.

En este simposio, se presentarán varias estrategias para la síntesis total de productos naturales o sustancias de interés biológico. Así, se describirá la síntesis de carbo- y heterociclos (terpenos, heterociclos furánicos, benzofuránicos, pirrólicos, cumarinas, carbazoles y carboazúcares) y de flustraminas obtenidas del briozoo marino *Flustra foliacea*, las cuales presentan en su estructura un anillo indolenina fusionando a una pirrolidina, bromo y una o dos unidades de prenilo. También se detallará el uso de secuencias radicalarias-iónicas para la síntesis de varias sustancias naturales de importancia farmacológica como las lactonas defucogilvocarcina M y la arnotina I, así como lactamas con esqueleto de alcaloides indolizídnicos. Finalmente se presentará la síntesis de amidas glicídicas (2,3-epoxiamidas), intermediarios clave para la preparación de los alcaloides norbalasubramida, la (+)-piplaroxida (repelente de hormigas cortadoras de

hojas), utilizando NaClO₂, un agente oxidante suave, extremadamente barato y no tóxico. Esta estrategia también se empleó con éxito para la síntesis de un iminoazúcar, potente inhibidor de la biosíntesis de la glucosidasa y glicolípidos.

"SÍNTESIS TOTAL DE PRODUCTOS NATURALES CARBO- Y HETEROCÍCLICOS."

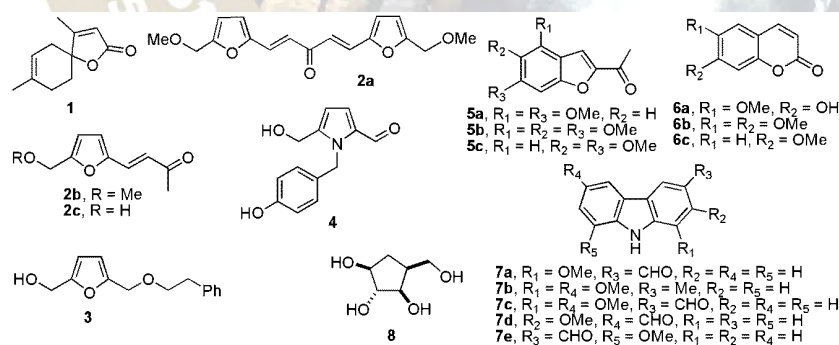
Dr. Joaquín Tamariz Mascarúa. Escuela Nacional de Ciencias Biológicas. Instituto Politécnico Nacional

SEMBLANZA

Es originario de la Ciudad de México y está adscrito a la Escuela Nacional de Ciencias Biológicas (ENCB) del IPN, desde 1983. Realizó estudios de Químico y Maestría en la UNAM, y sus estudios de doctorado en química orgánica en la Universidad de Lausana (Suiza) (1983). Llevó a cabo una estancia posdoctoral con el Profesor Louis S. Hegedus en Colorado State University (1989-1990), y una estancia como Profesor Visitante en West Virginia University (1997-1998). Ha dirigido y codirigido tesis de licenciatura (22), maestría (37) y doctorado (24); ha publicado artículos en revistas indizadas (140). Es miembro del SNI (Nivel III) y de la Academia Mexicana de Ciencias. Ha obtenido el Diploma a la Investigación (IPN, 2001), el Premio Nacional de Química Andrés Manuel del Río 2007 en Investigación (SQM, 2007), el Premio a la Investigación (IPN, 2007), y la Presea Lázaro Cárdenas (IPN, 2008).

RESUMEN

naturales, y su complejidad estructural, como la de los alcaloides, no tiene paralelo. Hemos desarrollado nueva metodología para la síntesis de monoterpenos como la Andiolactona (**1**). Heterociclos furánicos y pirrólicos han sido preparados de forma sencilla y convergente, como son las Remanonas A-C (**2a-c**), el Pichiafurano C (**3**) y la Pirrolemarumina (**4**). Se ha desarrollado una nueva estrategia sintética para la construcción de benzofuranos y cumarinas naturales, como la Calebentina (**5a**), Caleprunina A (**5b**), Caleprunina B (**5c**), Escopoletina (**6a**), Escoparona (**6b**) y Herniarina (**6c**). Entre los alcaloides, los carbazoles son abundantes y de estructura muy diversa. Se han diseñado dos rutas sintéticas generales para su preparación, concluyéndose la síntesis total de carbazoles 1-, 2- y 4-oxigenados, entre ellos los carbazoles naturales **7a-e**. Entre los carboazúcares, se ha diseñado una ruta en cascada de la β-D-carboxilosa (**8**).



"<SERPIENTES Y ESCALERAS> EN LA SÍNTESIS TOTAL DE FLUSTRAMINAS DE FLUSTRA FOLIACEA.

" Dra. Martha Sonia Morales Ríos. Departamento de Química del Cinvestav-IPN

SEMBLANZA

Obtuvo el título de químico farmacéutico biólogo por la UNAM (1975) y el doctorado en química por la Universidad Pierre et Marie Curie, París (1982). Desde 1983 es investigadora en el Departamento de



Química del Cinvestav-IPN y profesora en el Departamento de Farmacología de la misma institución desde 2003. Su campo de investigación es la síntesis de moléculas orgánicas pequeñas de interés farmacológico. Ha graduado 15 maestros en ciencias y 11 doctores. Su acervo se cifra en una centena de publicaciones. Es miembro del Sistema Nacional de Investigadores Nivel III. Sus méritos le han conducido al reconocimiento plural de instituciones. Es recipientaria de 6 premios en México y uno en España: Premio Martín de la Cruz en 1997, Premios Canifarma 2008 y Dr. Jorge Rosenkranz en 2009 y Premio de la Academia Iberoamericana de Farmacia, Sevilla, 2014, entre otros.

RESUMEN

Con la aceptación creciente de que la diversidad química de los productos naturales responde mejor a los fármacos exitosos que la diversidad de colecciones de compuestos de síntesis, el interés en la aplicación de la diversidad química natural para el descubrimiento de fármacos parece ir en aumento.

La síntesis de productos naturales a partir de compuestos químicos sencillos es una tarea multifacética que en muchos casos representa grandes desafíos; por ello la analogía con el juego infantil muy conocido <Serpientes y Escaleras>. La búsqueda de una ruta de síntesis que evite todas las serpientes es difícil, ya que en el espacio de reacciones químicas hay pocas escaleras, pero muchas, muchas serpientes.

El interés en los productos naturales marinos se debe a que muchos de ellos poseen actividades biológicas excepcionalmente potentes. Sin embargo, su disponibilidad extremadamente limitada ha impedido en muchos casos realizar estudios detallados.

El briozoo marino *Flustra foliacea*, que se distribuye en aguas árticas a profundidades entre 0 y 100 metros, es una fuente rica en alcaloides. La síntesis total de 7 de las 16 flustraminas hasta ahora conocidas se realizó a partir de una indolenina polifuncional que actuó como bloque de construcción. Este enfoque permite el aprovechamiento del equilibrio prenilo-prenilo invertido en la formación de un enlace C-C que ensambla un carbono cuaternario, concomitante con una lactonización intramolecular.

"SECUENCIAS RADICALARIAS-IÓNICAS: HERRAMIENTAS ÚTILES EN SÍNTESIS ORGÁNICA."

Dr. Alejandro Cordero Vargas. Instituto de Química- UNAM

SEMBLANZA

Es originario de la ciudad de Puebla. Hizo su Licenciatura en Químico Farmacobiólogo en el año 2000, cuya tesis fue dirigida por la Dra. Leticia Quintero Cortés. Realizó la Maestría en Química en el 2001 y el Doctorado en Química en el 2005 en la Universidad de Paris XI, ambos bajo la supervisión del Prof. Samir Z. Zard. Posteriormente, llevó a cabo una estancia posdoctoral con el Prof: Josep Bonjoch en la Universitat de Barcelona (2005–2007). Se incorporó al Instituto de Química de la UNAM en enero de 2008 como Investigador Asociado C y es Investigador Titular A desde 2013. Es miembro del Sistema Nacional de Investigadores Nivel I y sus líneas de investigación son Secuencias radicalarias iónicas aplicadas a la síntesis de productos naturales y Síntesis estereoselectiva de C-glicósidos naturales.

RESUMEN

En este trabajo se presentan reacciones radicalarias de transferencia de átomo (RTA) cuyos productos se someten a una reacción iónica, produciendo grupos funcionales útiles en síntesis orgánica. Con las secuencias mencionadas, se logran preparar epóxidos, dicarbonilos, lactonas y lactamas, que con los sustituyentes adecuados, son utilizados como intermediarios avanzados en la síntesis total de productos de interés biológico, como los perhidroaza-azulenos, la tiloforina, la dendroprimina, la indolizidina (–)-167B y la de-O-metilcentrolobina.

"UNA NUEVA APROXIMACIÓN POCO TÓXICA Y MUY ACCESIBLE PARA LA SÍNTESIS TOTAL DE ALCALOIDES."

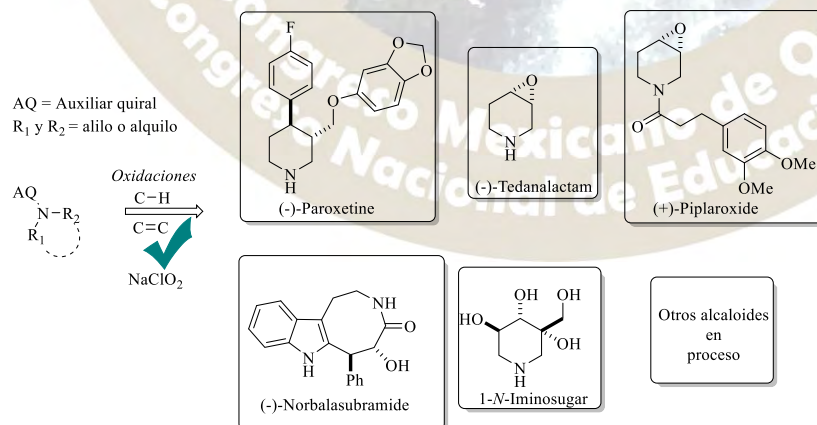
Dr. Fernando Sartillo Piscil. Facultad de Química de la Benemérita Universidad Autónoma de Puebla (BUAP), Puebla, México

SEMBLANZA

Es originario de la ciudad de Puebla. Hizo su Licenciatura en Químico Farmacobiólogo en el año 2000, cuya tesis fue dirigida por la Dra. Leticia Quintero Cortés. Realizó la Maestría en Química en el 2001 y el Doctorado en Química en el 2005 en la Universidad de Paris XI, ambos bajo la supervisión del Prof. Samir Z. Zard. Posteriormente, llevó a cabo una estancia posdoctoral con el Prof: Josep Bonjoch en la Universitat de Barcelona (2005–2007). Se incorporó al Instituto de Química de la UNAM en enero de 2008 como Investigador Asociado C y es Investigador Titular A desde 2013. Es miembro del Sistema Nacional de Investigadores Nivel I y sus líneas de investigación son Secuencias radicalarias iónicas aplicadas a la síntesis de productos naturales y Síntesis estereoselectiva de C-glicósidos naturales.

RESUMEN

Ante los recientes cuestionamientos sobre la pregunta trivial “¿por qué hacer síntesis?”, existirá un sinfín de respuestas cargadas de valor práctico e incluso filosófico que cada investigador, desde su perspectiva o interés personal, utilizará para justificar su quehacer en la síntesis. La gran mayoría de ellos coincide en que se hace síntesis porque “resuelve problemas”. Sin embargo, bajo esta simple respuesta, surge una pregunta aterradora: ¿el hacer síntesis genera contaminación ambiental? Obviamente la respuesta a esta pregunta deberá ser un unánime “SÍ”. Por tanto, en los últimos dos décadas, muchos investigadores han enfocado sus esfuerzos en lograr sus síntesis con el enfoque menos contaminante posible. Para este fin, se han desarrollado desde reactivos, disolventes, catalizadores y hasta estrategias sintéticas que han ofrecido algunas treguas al medio ambiente. En este sentido, mi grupo de investigación se ha preocupado en desarrollar metodologías sintéticas capaces de llevar a cabo C–H y C=C oxidaciones en condiciones suaves y en ausencia de metales de transición, los cuales su gran mayoría además de ser muy costosos son muy contaminantes. Estas metodologías sintéticas han sido capaces de transformar simples aminas quirales terciarias en alcaloides biológicamente importantes como la (–)-paroxetine (antidepresivo), (+)-pirlaroxide (repelente de hormigas cortadores de hojas *Atta cephalotes*), la (–)-tedanalactam, la (+)-norbalasubramida y un 1-*N*-iminoazúcar inhibidor de la biosíntesis de la glucosidasa y glicolípidos (Figura 1).



SIMPOSIO 8

"Sensores 2016.", Coordinadores: Dra. Carolina Godoy y Dr. Anatoli Yatsimirski, Centro de Investigaciones Químicas, Universidad Autónoma del Estado de Morelos y Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México

"Sensores químicos y biosensores para la cuantificación electroquímica de analitos en medio acuoso." Dra. María Teresa Ramírez Silva, Área de Química Analítica, UAM-I.

"Desarrollo de sensores colorimétricos de iones metálicos.", Dr. Mario Alejandro Rivera, Centro de Investigaciones en Óptica

"Sensores basados en nanomateriales autoensamblados para el desarrollo de herramientas de diagnóstico inmediato de enfermedades." Dr. Gustavo Adolfo Zelada Guillén, Facultad de Química, UNAM

"Quimiosensores para analitos biológicos basados en receptores luminiscentes.", Dr. Alejandro Dorazco González, Centro Conjunto de Investigación en Química Sustentable, UNAM

Simposio 8

"SENSORES 2016."

Coordinadores: Dra. Carolina Godoy y Dr. Anatoli Yatsimirski, Centro de Investigaciones Químicas, Universidad Autónoma del Estado de Morelos y Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México

RESUMEN GENERAL

Este simposio tiene como objetivo presentar los últimos avances de la investigación en el área de Sensores Químicos que se desarrolla en el país. Participan investigadores de la Universidad Autónoma Metropolitana, la Universidad Nacional Autónoma de México y el Centro de Investigaciones en Óptica.

Un sensor es un objeto capaz de detectar eventos o cambios en su ambiente y proveer una señal que puede ser eléctrica u óptica. En la actualidad se han desarrollado dispositivos que son capaces de medir analitos empleando un elemento de reconocimiento que le da al dispositivo la característica de selectividad para determinar que hay y cuánto hay de una especie en particular. Esta cuantificación puede hacerse a través de métodos colorimétricos, luminiscentes o bien electroquímicos. La naturaleza de los analitos a ser detectados es diversa desde iones metálicos, aniones inorgánicos, halogenuros, derivados de urea, nucleótidos, neurotransmisores, fármacos, pesticidas, compuestos fenólicos hasta proteínas, virus o bacterias. Se emplean como receptores iminas con grupos aromáticos, moléculas catiónicas fluorescentes con unidades de quinolonio y bisimida, compuestos organometálicos, ionóforos de estructura diversa, β -ciclodextrinas, enzimas hasta materiales nanoestructurados tales como nanotubos de carbono. Los dispositivos diseñados contemplan el desarrollo por ejemplo de quimiosensores en solución acuosa, un papel indicador capaz de detectar iones divalentes de cobre, electrodos de trabajo que actúan como biosensores en medio acuoso o sistemas biomiméticos supramoleculares en estado sólido con potencial aplicación en diagnóstico clínico inmediato de enfermedades en tiempo real en muestras líquidas.

Las conferencias de los invitados incluirán la preparación y caracterización química de los receptores, la descripción de los elementos de reconocimiento, la metodología de identificación y cuantificación de los analitos, así como el diseño de los dispositivos además de su uso y aplicación como quimiosensores y/o biosensores.



"SENSORES QUÍMICOS Y BIOSENSORES PARA LA CUANTIFICACIÓN ELECTROQUÍMICA DE ANALITOS EN MEDIO ACUOSO."

Dra. María Teresa Ramírez Silva, Área de Química Analítica, UAM-I.

SEMBLANZA

Doctorado en Ciencias Química, Universidad Autónoma Metropolitana 1996, Estancia en la Universidad Autónoma de Barcelona 1993.

Nivel 3 del SNI, formación de recursos humanos (69), Posdoctorado 3, Doctorado 17, Maestría 20 y Licenciatura 29.

Artículos de Investigación revistas con arbitraje 58 indizadas 108, docencia con arbitraje 13 indizadas 3 y libros 3

500 cursos de licenciatura, maestría y doctorado.

Obtuve el premio a la Investigación de Ciencia Básica 2007, 2009 y 2012 en la UAM

Evaluadora de: PIFI, PNPC, Conacyt, Premio Nacional de Ciencias y Artes 2011, CONAEQ

Participación en EGEL.

RESUMEN

En la actualidad se han desarrollado dispositivos químicos que son capaces de medir diferentes analitos en matrices complejas de una manera sencilla, éstos son desarrollados en la mayoría de los casos, utilizando un elemento de reconocimiento que le da al dispositivo las características de selectividad para determinar que hay y cuánto hay de una especie en particular, los neurotransmisores, fármacos, pesticidas, compuestos fenólicos (involucrados en la determinación de capacidad antioxidante), entre otros compuestos de interés, generalmente son estudiados en medios no acuosos, en esta plática se presenta el desarrollo de sensores químicos y métodos de cuantificación en medio acuoso para este tipo de compuestos, así como las diferentes modificaciones que se han llevado a cabo en los sensores y en el medio acuoso de trabajo para que este tipo de especies químicas permanezcan sin alteraciones químicas durante el tiempo de estudio.

"DESARROLLO DE SENSORES COLORIMÉTRICOS DE IONES METÁLICOS."

Dr. Mario Alejandro Rivera, Centro de Investigaciones en Óptica

SEMBLANZA

Obtuvo el título de Químico Industrial por la Universidad Veracruzana en el 2001, consiguió el grado de Doctor en Ciencias Químicas en el departamento de Química de CINVESTAV-IPN en el 2007, es miembro del SNI desde el año 2009, nivel II. Realizó una estancia posdoctoral en el Laboratoire de photophysique et photochimiesupramoléculaires et macromoléculaires (PPSM) de la Escuela Normal Superior de Cachan (Francia) en el 2009. Ha publicado un total de 38 artículos científicos en revistas internacionales con riguroso arbitraje. Ha dirigido un total de 14 tesis de licenciatura y 3 de maestría, actualmente se encuentran en proceso 2 tesis de doctorado. Sus líneas de investigación se relacionan con el diseño, la síntesis, caracterización química y óptica de moléculas orgánicas para su aplicación en la fabricación de dispositivos fotónicos y opto-electrónicos.

RESUMEN



El desarrollo de los sensores químicos colorimétricos de iones metálicos en solución acuosa es de gran importancia para las ciencias biomédicas y medioambientales debido principalmente a los efectos nocivos en la salud y en el medio ambiente de algunos. En el presente trabajo se reporta el estudio de una familia de Iminas o bases de Schiff como posibles sensores colorímetros de iones metálicos disueltos en agua. Estas iminas fueron sintetizadas con buenos rendimientos usando calentamiento por microondas y su estructura química se corroboró por difracción de rayos X. El diseño de estas iminas tiene como finalidad su aplicación como posibles sensores químicos colorimétricos de iones metálicos disueltos en agua, por lo cual, se evaluó la estabilidad de las iminas en dicho disolvente. Posteriormente, se estudió la selectividad de las iminas para la detección específica de iones metálicos indicado por un cambio de color tanto en solución como en impregnadas en papel. A partir de estos resultados se desarrolló papel indicador capaz de detectar el ion cobre disuelto en agua mediante un cambio de color observable a simple vista, el cual fue corroborado por espectroscopia de absorción. Dicho sistema tiene un límite de detección de 5×10^{-5} M a simple vista, el cual fue determinado utilizando el estándar que indica el protocolo de la norma mexicana para la detección colorimétrica de iones Cobre (Norma Mexicana NMX-AA-66-1981, "Análisis de agua determinación de cobre método colorimétrico de la Neocuproina" límite de detección de 1×10^{-4} M).

"SENSORES BASADOS EN NANOMATERIALES AUTOENSAMBLADOS PARA EL DESARROLLO DE HERRAMIENTAS DE DIAGNÓSTICO INMEDIATO DE ENFERMEDADES."

Dr. Gustavo Adolfo Zelada Guillén, Facultad de Química, UNAM

SEMBLANZA

Químico por la FQ-UNAM, trabajó en el Departamento de Química Analítica de la FQ-UNAM de 2004 a 2005, en la compañía P&G de 2005 a 2007 y simultáneamente en la FQ-UNAM en 2007. En 2008, obtuvo el grado de Maestría en Nanociencia y Nanotecnología por la Universitat Rovira i Virgili (España) e inició los estudios de Doctorado en Nanociencia y Nanotecnología en la misma universidad, en donde también ocupó el cargo de Personal Docente Investigador entre 2009 y 2011 y el de Colaborador Investigador del Instituto de Investigación Sanitaria P. Virgili, obteniendo el grado de Doctor en 2011. Entre 2012 y 2013 fue Investigador Experto Marie Curie de la Unión Europea, en la compañía Polymaterials AG, en Kaufbeuren, Alemania. Entre 2013 y 2014, fue Investigador Científico en el Instituto Leibniz de Materiales Interactivos - DWI, en Aachen, Alemania. Desde 2014 es Profesor-Investigador Titular T.C. en la FQ-UNAM, y actualmente es SNI 1 del CONACYT

RESUMEN

Este trabajo presenta el diseño de herramientas de diagnóstico inmediato de enfermedades a partir de sensores nanoestructurados basados en sistemas autoensamblados derivados de nanomateriales funcionalizados con sistemas supramoleculares de tipo biomolecular y biomimético.

"QUIMIOSENSORES PARA ANALÍTOS BIOLÓGICOS BASADOS EN RECEPTORES LUMINISCENTES."

Dr. Alejandro Dorazco González, Centro Conjunto de Investigación en Química Sustentable, UNAM

SEMBLANZA

Es un investigador nacido en la Ciudad de México. En 2013, se unió al Instituto de Química-CCIQS como Investigador Asociado T.C. realizando proyectos de investigación independientes en quimiosensores para análisis biológicos basados en receptores luminiscentes. Se graduó de Químico con honores por la Universidad Autónoma del Estado de México (2005). Curso maestría en Ciencias Químicas en la Universidad Nacional Autónoma de México (2006) con estudios en ingeniería de cristales. El obtuvo su



Doctorado en Química Supramolecular en la misma universidad (2010), investigando nuevos receptores artificiales para especies con relevancia biológica bajo la dirección del Prof. Yatsimirsky. Posteriormente fue distinguido con una beca de postdoctorado (2011-2012) por el Swiss Federal Institute of Technology Lausanne (EPFL) para realizar investigación en sensores moleculares. Es miembro del Sistema Nacional de Investigadores, Sociedad Química de México, American Chemical Society y de la Swiss Chemical Society

RESUMEN

El desarrollo de quimiosensores selectivos para analitos biológicos en medios acuosos es un campo de interés actual de la química supramolecular analítica debido a las funciones y relevancia de estas especies en procesos bioquímicos fundamentales. A este grupo de analitos pertenecen los nucleótidos y aniones inorgánicos como halogenuros y oxoaniones. Una serie de sensores catiónicos fluorescentes basados en grupos quinolonio como unidad óptica y un grupo bisamida como sitio de asociación, ha sido sintetizada y estudiada para la detección selectiva de nucleótidos y aniones en medios acuosos por espectroscopia de fluorescencia. Por otra parte, nuevos compuestos luminiscentes basados en receptores organometálicos de platino(II) e iridio(III) han sido diseñados y estudiados con éxito para la quimiodetección de aniones con alta selectividad. Con base en estudios espectroscópicos y cristalográficos se discutirá el fenómeno de reconocimiento molecular sensor-analito, su correlación entre la estructura química de los sensores y la afinidad a las moléculas de estudio, así como los mecanismos fotofísicos para la detección luminiscente.





SIMPOSIO 9

Química Teórica del Estado Sólido, Coordina: Dr. Alberto Vela, Departamento de Química, CINVESTAV-IPN

"Estudio sobre la reactividad de las superficies de hidróxidos dobles laminares usando la teoría de los funcionales de la densidad." Dr. Joel Ireta Moreno. Departamento de Química, Universidad Autónoma Metropolitana, Unidad Iztapalapa.

"Computational Methods in Solid State Chemistry and their Applications to Producing and Storing Clean Energy." Dr. José Luis Mendoza Cortes. Department of Chemical and Biomedical Engineering, College of Engineering in Florida State University.

"Modelado de superficies catalíticas." Dr. José Miguel Mora Fonz. Profesor-Investigador, Universidad Juárez Autónoma de Tabasco.

"Enlaces y transformaciones químicas en materiales. Estudios ab initio sobre modelos periódicos." Dr. Claudio Zicovich Wilson. Profesor-Investigador del Instituto de Investigación en Ciencias Básicas y Aplicadas de la UAE-Morelos.

Simposio 9

Inicia 16:00 - 18:30

QUÍMICA TEÓRICA DEL ESTADO SÓLIDO

Coordina: Dr. Alberto Vela, Departamento de Química, CINVESTAV-IPN

RESUMEN GENERAL

Se cubrirán cuatro ejemplos de aplicación de diversas metodologías que permiten el estudio de la estructura electrónica de sistemas periódicos (sólidos) a problemas de interés en Química. Se presentan resultados que se obtiene con dos tipos de bases: localizadas (gaussianas) y ondas planas. Utilizando estos métodos, se presentan aplicaciones a zeolitas, hidrotalcitas, polímeros, producción y almacenamiento de energía limpia y a la descripción teórica de superficies catalíticas.

"ESTUDIO SOBRE LA REACTIVIDAD DE LAS SUPERFICIES DE HIDRÓXIDOS DOBLES LAMINARES USANDO LA TEORÍA DE LOS FUNCIONALES DE LA DENSIDAD."

Dr. Joel Ireta Moreno. Departamento de Química, Universidad Autónoma Metropolitana, Unidad Iztapalapa.

SEMBLANZA

El Dr. Ireta se doctoró en la Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa (UAMI) en 1999. Después de una estancia como becario Humboldt en el Instituto Fritz-Haber de Alemania, se incorporó al depto. de Química de la UAMI en 2007. El Dr. Ireta se ha especializado en el estudio de interacciones no covalentes en materiales orgánicos e inorgánicos usando métodos de la física del estado sólido.

RESUMEN

Los hidróxidos dobles laminares, también conocidos como arcillas aniónicas o compuestos tipo hidrotalcita, son una familia de materiales cuya estructura consiste en láminas apiladas de hidróxidos de metales



divalentes y trivalentes, y espacios interlaminares que alojan especies aniónicas junto con moléculas de agua. Dentro de sus diversas aplicaciones se encuentra la de catalizar la reacción de la cianoetilación del metanol. En la presente contribución se detallarán una serie de experimentos computacionales diseñados para elucidar la relación entre la actividad catalítica de los hidróxidos dobles laminares y su composición. Particularmente se analiza la estabilización del anión metóxido, paso intermedio en la reacción de la cianoetilación del metanol, sobre la superficie de los hidróxidos dobles laminares compuestos por Mg/Al, Mg/Ga, Zn/Al y Zn/Ga. Usando la teoría de los funcionales de la densidad, modelos de superficies infinitas y el código VASP, se muestra que procesos difusivos sobre la superficie y la cercanía de los sitios activos sobre ella, son determinantes de la reactividad de estos materiales.

"COMPUTATIONAL METHODS IN SOLID STATE CHEMISTRY AND THEIR APPLICATIONS TO PRODUCING AND STORING CLEAN ENERGY."

Dr. José Luis Mendoza Cortes. Department of Chemical and Biomedical Engineering, College of Engineering in Florida State University.

SEMBLANZA

I was born in the state of Oaxaca, Mexico. I obtained my B.Sc. (Honors) from Tec de Monterrey in 2008 with a visit to UCLA. In 2005 I worked at the University of Illinois at Urbana-Champaign with Prof. Jerrey S. Moore as a Snyder fellow. From 2006 to 2008 I worked with Prof. Omar M. Yaghi where I developed the first 3D-COFs and chemoinformatics of the secondary building blocks for MOFs. For this work we received the AAAS Newcomb Cleveland Prize, 2007 (AAAS's oldest award, best paper in Science magazine). By the end of 2007 I started doing my B.Sc. thesis at the lab of Prof. William A. Goddard III in collaboration with the lab of Prof. Yaghi. Then in the fall of 2008 I joined Caltech's grad school program which I finished in the spring of 2012 working in quantum mechanics, molecular dynamics and statistical mechanics. In 2013, I joined the Joint Center for Artificial Photosynthesis (JCAP) and I was a Staff Scientist at Caltech until Nov 4th, 2013. Then I worked in the Lawrence Berkeley National Laboratory (Materials Division) and in Berkeley (Chemistry Dept.) with Martin Head-Gordon. In January 2015, I started as assistant professor in the Department of Chemical and Biomedical Engineering at the College of Engineering in Florida State University.

RESUMEN

Computational Solid State Chemistry algorithms are now powerful enough that they can predict many properties of materials and molecules before they are synthesized. By implementing and developing new approaches to calculate materials and chemical properties in supercomputers, we have predicted over 100,000 materials for energy storage and catalysis.[1-4] The computations predicted several new materials which were made and tested in the lab, leading to the discovery and development of five new materials that overcome the Department of Energy (DOE) targets for CH₄ and H₂ storage as well as new mechanistic insights allowing to design better catalysts.[5-6] The intend of all this work is towards developing alternative ways to generate and store energy; e.g. conversion of sunlight into chemical fuels. Our approach is thus inspired in Nature, where sunlight, water, and carbon dioxide is converted to chemical fuels called carbohydrates. However, we intend to convert sunlight and water into another fuel called molecular hydrogen. The advantage of "burning" molecular hydrogen in fuel cell reaction is that it can generate electricity and as only side product is water vapor. Thus we can close the cycle and approach a carbon neutral source of energy and storage that can be restored. [5-6] In a recent effort to close the loop towards a possible sustainable and clean energy, we found a new strategy for tuning the band gap of layered materials to capture light which may couple to its intrinsic water-splitting catalytic properties, thus resembling photosynthesis.[7] What this means is that we can capture sunlight effectively with abundant and cheap elements, which is also good at converting water into molecular Hydrogen and Oxygen. Our



ultimate goal is to use sunlight, H₂O and CO₂ and generate chemical fuels easier to handle such as methanol or ethanol.

References: (1) Mendoza-Cortes, J. L.; et al. *J. Phys. Chem. A* 2010, 114, 10824. (2) Mendoza-Cortes, J. L.; et al. *J. Phys. Chem. A* 2011, 115, 13852. (3) Mendoza-Cortes, J. L. et al, *J. Phys. Chem. A* 2012, 116, 1621. (4) Mendoza-Cortes, J. L.; et al, *J. Phys. Chem. Lett.* 2012, 3, 2671. (5) J. L. Mendoza-Cortes, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, 2013, 1073. (6) J. L. Mendoza-Cortes, et al. *Metalloproteins*, 2015 (7) Mendoza-Cortes, J. L., et al *J. Phys. Chem. C*, 2015, 119, 22838.

"MODELADO DE SUPERFICIES CATALÍTICAS."

Dr. José Miguel Mora Fonz. Profesor-Investigador, Universidad Juárez Autónoma de Tabasco.

SEMBLANZA

Obtuvo su licenciatura en Ingeniería Química en la Universidad Juárez Autónoma de Tabasco, posteriormente realizó una maestría en Ciencias obteniendo el grado con una tesis experimental-teórica en acidez de zeolitas naturales. El doctorado lo obtuvo en la "University College London" donde investigó la nucleación de zeolitas usando herramientas de química computacional. Realizó un posdoctorado en Londres trabajando en la condensación de aluminatos para formar gibbsita, además estudió la incorporación de arsénico en piritita. En Berlín realizó una estancia posdoctoral estudiando los sitios ácidos de zeolitas. José Miguel actualmente es profesor e investigador en la Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. Sus principales temas de interés son la aplicación de química computacional en la nucleación de minerales y superficies catalíticas.

RESUMEN

Las técnicas de química computacional y las capacidades de computo que están disponibles en estos días proveen de una valiosa herramienta a múltiples disciplinas de la Ciencia, desde el estudio de proteínas hasta reacciones químicas en polvo interestelar. Uno de estos campos, de clara importancia por sus implicaciones en el mejoramiento ambiental y la producción de nuevos combustibles, es la catálisis. Las diferentes superficies que puede presentar un sólido, la interacción que ocurren posterior a la adsorción de moléculas sobre superficies sólidas, los mecanismos de difusión estos adsorbidos sobre la superficie, las reacciones que tienen lugar en los llamados sitios activos de la superficie, el papel que tienen los defectos de las superficies, la adición de una segunda fase dispersa sobre la superficie principalmente cúmulos de átomos de transición y transición interna como sitio activo y la posterior desorción de las moléculas producto de las reacciones en la superficie, son todos ellos aspectos de relevancia en estudios de catálisis heterogénea, y son estos accesibles a su estudio con herramientas de química computacional.

En este trabajo mostraremos como algunos de los aspectos de importancia en la catálisis heterogénea pueden ser estudiados con métodos de química computacional. En particular la interacción adsorbato-superficie y las conformaciones adoptadas por diferentes moléculas orgánicas que contienen un heteroátomo de azufre, nitrógeno u oxígeno en la superficie de un soporte catalítico utilizado ampliamente, TiO₂. Los compuestos orgánicos, principalmente aquellos con anillos que contienen azufre, nitrógeno y oxígeno en su estructura, forman una importante parte de los precursores de contaminantes en combustibles fósiles, que deben ser removidos, para evitar daños a la salud de seres humanos y otros seres vivos. Los estudios realizados utilizando la teoría de funcionales de la densidad, DFT (del inglés density functional theory) muestran que es posible entender mejor como se encuentran adsorbidas estas moléculas en la superficie del catalizador, cual es la energía de adsorción y con esto contribuir a la construcción un mecanismo plausible de la remoción de estas especies contaminantes.



"ENLACES Y TRANSFORMACIONES QUÍMICAS EN MATERIALES. ESTUDIOS AB INITIO SOBRE MODELOS PERIÓDICOS."

Dr. Claudio Zicovich Wilson. Profesor-Investigador del Instituto de Investigación en Ciencias Básicas y Aplicadas de la UAE-Morelos.

SEMBLANZA

Se graduó como Licenciado en Ciencias Químicas (Química Orgánica) en la Universidad Nacional de Buenos Aires, Argentina. Obtuvo el doctorado dentro de la especialidad "Química Física" por la Universidad de Valencia, España, con la tesis "Control orbital en reacciones catalizadas por zeolitas de poro grande", que obtuvo la máxima calificación: Apto cum laude. Sus líneas de investigación principales son: A.- El desarrollo de códigos computacionales para la química cuántica de sistemas periódicos (ver CRYSTAL, <http://www.crystal.unito.it>). B.- Aplicaciones al estudio teórico de propiedades químicas de materiales. Actualmente es Profesor-Investigador Titular B del Instituto de Investigación en Ciencias Básicas y Aplicadas de la UAE-Morelos. Es nivel III del SNI. Tiene más de 130 publicaciones internacionales y 5000 citas bibliográficas (Web of Science).

RESUMEN

En esta plática se ilustra el uso actual de métodos de cálculo ab initio sobre modelos periódicos para entender el comportamiento químico de los materiales. Para ello se toman tres ejemplos de características diferentes, a saber: estudio de la interacción dopante-polímero en Li-Poliacetileno, combinación química de defectos de vacancia e intersticiales del diamante y transición de fase épsilon-zeta del oxígeno cristalino a presiones del orden de 100 GPa. En estas investigaciones se usó el programa CRYSTAL para el cálculo de la estructura electrónica de sistemas periódicos el cual considera bases de orbitales atómicos. Esta aproximación permite tratar sistemas periódicos infinitos de diferente dimensionalidad con el mismo nivel de teoría y por ello también comparar directamente resultados de cálculos periódicos con cálculos moleculares usando las aproximaciones más usuales en la química cuántica.

Pachuca, Hidalgo

51º Congreso Mexicano de Química
35º Congreso Nacional de Educación Química



51° CONGRESO MEXICANO DE QUÍMICA
35° CONGRESO NACIONAL DE EDUCACIÓN
QUÍMICA

SOCIEDAD QUÍMICA DE MÉXICO, A.C.
UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE HIDALGO
“LA QUÍMICA NOS UNE”

2016
Pachuca, Hidalgo

TRABAJOS
ESTUDIANTILES

CONTENIDO

Derechos de autor y propiedad intelectual	8
Bioquímica (BIOQ)	11
Actividad antioxidante, contenido de fenoles y saponinas de extractos orgánicos de <i>Solanum rostratum</i> Dunal	11
Optimización de un método de disociación enzimática para la obtención de protoplastos a partir de la raíz de <i>Scirpus americanus</i> (tule)	15
Efecto de los Biomoduladores en la transformación de fibroblastos a miofibroblastos en un modelo experimental <i>in vivo</i>	18
Biotecnología (BTEC)	22
Biodegradación de fenantreno utilizando a la cianobacteria <i>Fischerella sp.</i> en sistemas de fotobiorreacción	22
Evaluación del crecimiento vegetal por medio de la hidrólisis de la urea mediante <i>Proteus mirabilis</i> y su comparación con otras fuentes de nutrientes	26
Incubadora tipo biorreactor para embriones de pollo con materiales reutilizables y de bajo costo	30
Efectos del Ozono y Otros Agentes en la Desinfección, Polifenoles y Actividad Antioxidante de Fresas y Cilantro	32
Producción de un biopolímero extracelular obtenido por la fermentación de <i>Candida famata</i>	36
Degradación de poliestireno a partir de un consorcio microbiano aislado del intestino de la larva del escarabajo <i>Tenebrio molitor</i>	40
Catálisis (CATL)	43
Efecto de la impregnación con quelantes sobre la actividad en la hidrodesulfuración de dibenzotiofeno con catalizadores NiW/MgO-TiO ₂	43
Oxidación Selectiva de Glicerol a Dihidroxiacetona Catalizada por Hierro	46
Estudio del efecto de la concentración de un promotor en catalizadores NiO-WO ₃ /Al ₂ O ₃ en la hidrodesulfuración de dibenzotiofeno	49
Evaluación de Líquidos Iónicos del Tipo Vinilimidazolio [VImC ₈ Br] como Sustituto de Disolvente Orgánico en Reacciones de α -Arlación de Cetonas Aromáticas catalizadas por PdCl ₂	52
Efecto del disolvente en la hidrólisis básica específica de un triéster de fosfato modelo de Paraoxon ..	55
Educación Química (EDUQ)	58
Material audiovisual: Una herramienta de apoyo para los laboratorios de Ciencia Básica I y II	58
El pizarrón digital interactivo en la enseñanza y el aprendizaje de algunos conceptos fundamentales de termodinámica para nivel medio superior.	61
Elaboración de un manual teórico-práctico de quimioinformática"	65
Propiciando Metodologías Alternativas para el Aprendizaje de Conceptos Científico	67
La enseñanza de la Química Inorgánica en las licenciaturas de México y del mundo	70
El estado de la enseñanza de la Química Inorgánica I en las licenciaturas de la Facultad de Química de la UNAM	73
Protocolos experimentales de química forense para la licenciatura en química	77
El uso de las TICs (Tecnologías de Información y Comunicaciones) como herramienta práctica de la enseñanza y aprendizaje en Química	81
Diseño, Elaboración y Aplicación de Material Lúdico para Fortalecer el Aprendizaje en la Asignatura: Estructura de la Materia para la Carrera Ingeniería Química. Un Estudio Estadístico.	84
Uso de la Multimedia para la Enseñanza del Laboratorio de Ciencia Básica I para la Licenciatura en Química	87

Un libro de termodinámica	90
Electroquímica(ELEQ).....	94
Diseño, construcción y caracterización de un sistema a microescala total de electrosíntesis y electroanálisis de Quinhidrona	94
Electropolimerización del polipirrol sobre un electrodo de carbon vitreo para la determinación de paracetamol.	97
Fisicoquímica(FISQ).....	101
Análisis térmico de compuestos orgánicos con aplicación en las áreas Biológicas	101
Caracterización térmica de <i>Teobromina</i>	105
Estudio del impacto de la predicción de la presión de vapor en un modelo predictivo del equilibrio de fases de mezclas de trabajo para aplicación a bombas de calor por absorción	108
Recuperación de tolueno de una mezcla tolueno-bromopropano-agua	111
Evaluación de los cambios en las propiedades elásticas de monocapas de Langmuir de Dipalmitoilfosfatidilcolina por la adsorción de anestésicos locales	114
Química Ambiental(QAMB).....	117
Obtención de óxido grafeno con técnicas electroquímicas.....	117
Aplicación de las Nuevas Tecnologías de la Información y de la Comunicación (NTIC) en la Evaluación de Impacto Ambiental por matriz de Leopold en La Malinche, Tlaxcala.....	119
Determinación de Metales Pesados en el Grano de Maíz (CB-052), Suelo de Cultivo y Agua de Irrigación de la Comunidad del Dendho, Atitalaquia, Hidalgo.	123
Síntesis de medio adsorbente con FeSO ₄ para remoción de Arsénico en agua	126
Decoloración de rojo de metilo en medio ácido por adsorción/absorción y fotocatalisis en un material compuesto de óxido de grafito y dióxido de titanio.....	129
Caracterización de nutrientes en suelo agrícola para el cultivo de papa del rancho “Guadalupe” del municipio de Terrenate, Tlaxcala	132
Remoción de aceites emulsificados en agua utilizando productos de la aminólisis del poli(tereftalato de etileno).....	135
Remoción de safranina disuelta en agua utilizando poli(tereftalato de etileno) modificado químicamente	138
Química Analítica (QANA)	141
Titulaciones ácido-base y redox por coulombimetría a microescala total (<i>Low cost-minimal instrumentation</i>)	141
Determinación de Cu(II), Cd(II) y Pb(II) mediante análisis por redisolución potenciométrica a bajo costo	144
Determinación de las propiedades intercalantes de compuestos isómeros de acridona mediante microtitulación UV-Visible.	148
Determinación de pH en agua oceánica mediante espectrofotometría UV-Visible, desarrollo de técnicas a micro-escala de instrumentación a bajo costo: micropotenciometría.....	151
Microchips de microfluídica para la determinación de Ca ²⁺ en disoluciones acuosas por fotolorimetría.....	155
Evaluación del efecto electrónico de diversos sustituyentes sobre la respuesta fluorescente de imidazo[1,2- <i>a</i>] azinas derivadas de interés biológico.....	158
Cuantificación de ácido salicílico libre en subsalicilato de bismuto por electroforesis capilar	161
Química Bioinorgánica (QBIN)	165
Síntesis y caracterización de compuestos de coordinación de Cu(II) y Co(II).....	165

Síntesis y caracterización de compuestos de coordinación de cobre(II) con diiminas aromáticas (Casiopeínas®) con posible actividad antitumoral	168
Química de Alimentos(QALI).....	173
Caracterización bromatológica y determinación de factores tóxicos naturales en seis variedades de verdolagas (<i>Portulaca oleracea L.</i>) cultivadas con fines comestibles.	173
Análisis de material particulado en suplementos alimenticios: Distintas técnicas para su caracterización	176
Formulación y elaboración de una tortilla nutracéutica de harina de trigo, adicionada de probióticos, prebióticos y enriquecida con ácido fólico y calcio y su comparación nutrimental con una marca de tortillas comercial presente en el mercado mexicano	179
Química de Materiales(QMAT)	182
Comportamiento de la sorción del fármaco ketorolaco trometamina en presencia de compuestos tipo hidrotalcita de Mg/Al y Mg/Fe.....	182
Epoxidación de Alquenos en presencia de Peróxidos de Hidrógeno e Hidróxido Doble Laminar – Mg/Cr	190
Utilización de arcillas tipo saponita dopadas con cu y cu/mg como antimicrobiano	193
Películas de Redes Metal Orgánicas sobre Celulosa	197
Síntesis Asistida por Microondas de Nanopartículas de SiO ₂ como Nanoacarreador de Cefalexina ...	200
Síntesis y Caracterización de una Bio-Red Metal-Orgánica (BioMOF) Aniónica.....	205
Efecto del Alkali en la Preparación del ZnO Mediante Precipitación Química.....	208
Identificación de Mezclas de Pesticidas en Solución Acuosa Mediante Espectroscopia UV-Vis.....	211
Química de Polímeros(QPOL)	214
Desarrollo de un polímero epoxico autoreparable mediante la introducción de enlaces disulfuro.....	214
Síntesis y Caracterización de Estrellas Termosensibles que contienen Grupos Hidrofóbicos en los Extremos de las Cadena Poliméricas.....	218
Biomateriales obtenidos del ácido 10,16-dihidroxihexadecanoico, provenientes de residuos de jitomate, mediante el uso del líquido iónico Cloruro de colina:2ZnCl ₂	221
Obtención de copolímeros renovables del ácido 10,16-dihidroxihexadecanoico, provenientes de residuos de jitomate, con glucosa catalizados por la lipasa CAL-B.	224
Estudio preliminar de los componentes de la semilla de aguacate (<i>Persea americana</i>) utilizando técnicas innovadoras de Espectrometría de Masas.	228
Química de Productos Naturales(QPNT)	232
Análisis Cualitativo de Enzimas y Alcaloides en Semillas de Calabaza de la Especie <i>Cucurbita maxima</i>	232
Extracción y caracterización de mucílago de membrillo, xoconostle, tamarindo y nopal para su posible uso en la formulación de cápsulas de administración oral.....	235
Aislamiento y caracterización química de metabolitos secundarios de <i>Ageratina spinosarum</i>	238
Caracterización estructural de saponinas obtenidas de holotúridos por Resonancia Magnética Nuclear	241
Potencial anti- <i>Helicobacter pylori</i> de extractos de tres especies subvaloradas y subutilizadas de quelites	244
Aislamiento, purificación, transformaciones químicas y microbiológicas de la santamarina.	248
Preparación de los derivados amínicos y biotransformación de la 11,13-dehidroeriolina.....	251
Química Inorgánica(QINO).....	254
Luminiscencia en compuestos de oro(I) con bis(difenilfosfino)acetileno y ligantes fluoroazufrados..	254

Nuevos compuestos luminiscentes de oro(I) con XPhos y fluorofeniltiolatos	258
Compuestos de platino(II) con bisdifenilfosfinaetano, 1, 5ciclooctadieno y polifluorotiolatos	262
Síntesis de compuestos de paladio con terpiridina y tiolatos bencenfluorados	265
Isomerización de compuestos de coordinación de oro(I) con 1,2-bis(difenilfosfino) etileno y ligantes tiolato fluorados.....	268
Compuestos de coordinación de oro(I) con fluoroarilfosfinas y polifluorotiolatos	271
Síntesis y caracterización de compuestos de coordinación dinucleares de lantánidos con ligantes bencimidazólicos y puente de oxalato.	274
Síntesis y caracterización de compuestos de coordinación con platino. Estudio de sus propiedades ópticas.....	277
Química Medicinal(QMED).....	280
Efecto ectoparasitario del catecol, orsinol y resorcinol en garrapatas <i>Rhipicephalus microplus</i> de la población Rio Grande, Oaxaca, México.....	280
Evaluación del efecto antidepresivo de derivados indólicos en ratones Swiss Webster.....	283
Bencimidazoles electrodeficientes. Síntesis y evaluación de su actividad antimicobacteriana	286
Estudio de los niveles de hemoglobina en estudiantes de nuevo ingreso a la Licenciatura en Química de la UJAT.	289
Efecto de la actividad antifúngica del catecol, orcinol y resorcinol sobre <i>Colletotrichum Gloeosporioides</i>	292
Síntesis de derivados de 2 <i>H</i> -Indazol y su evaluación como antiparasitarios.....	295
Evaluación y comparación de las propiedades antibacterianas de nanotubos de haloisitas por dos técnicas diferentes	298
Química Nuclear(QNUC).....	301
Construcción de curvas de autoabsorción para radioisótopos emisores beta.....	301
Clasificación química y radiológica de desechos líquidos radioactivos	305
Retención de Sr, I y Tc en resinas extractivas	310
Estudio experimental y computacional de la estabilidad de la guanina y su interacción con montmorillonita de sodio al ser expuesta a la radiación gamma.	314
Caracterización de concretos a base de arcillas para acondicionamiento de desechos radiactivos.....	319
Química Organometálica(QOME)	323
Síntesis y análisis estructural de compuestos de estaño (IV) derivados de ligantes que contienen piridoxal	323
Síntesis, Caracterización y Estudio de Reactividad de Líquidos Iónicos Derivados de Metilimidazol para la Obtención de Carbenos <i>N</i> -Heterocíclicos de Metales de Transición	326
Compuestos organometálicos de Rh e Ir con ligantes del tipo heteroescorpionatos	329
Efecto del disolvente de catalizadores organometálicos de rodio(I) con carbenos <i>N</i> -Heterocíclicos y trifenilfosfina como ligantes en la reacción de hidrosililación de una cetona α , β -insaturada.....	333
Química Orgánica(QORG).....	336
Síntesis de compuestos bifuncionales derivados de la diamina (1 <i>R</i> ,12 <i>R</i>)-diamino-9,10-dihidro-9,10-etanoantraceno enantioméricamente pura y su aplicación en síntesis asimétrica	336
Síntesis de analogos de diimidazol como precursores para sensores de tipo bodipy.....	338
Formic Acid as a Green Hydrogen Donor: Disulfides and Thiosulfonates from Alkyl Sulfinates.....	342
2 Propanol Catalyzed Synthesis of Sulfonyl Bromides from Thiols	345
Síntesis de bendamustina.....	348

Síntesis de Nitro Benzoatos de Isoamilo	355
Síntesis de ureas y tioureas derivadas de 2-arilbenzoxazoles y su aplicación como organocatalizadores en reacciones de tipo Friedel Crafts	359
Actividad catalítica de CuO, hidrotalcita calcinada (HTc) Cu/Al y HTc Cu/Mg/Al en la síntesis de 1,2,3- triazoles 1,4-disustituidos	363
Reacciones tendientes a la síntesis de heterociclos β -lactámicos	366
Síntesis y evaluación de la reactividad del sistema (imidazo-[1,2- <i>a</i>]-pirimidin-3-il)-2-oxoacetato	369
Síntesis regioselectiva de 3(2-cloroacetil)imidazo[1,2- <i>a</i>]piridinas y evaluación de su reactividad	369
Síntesis de pseudopéptidos y el estudio de su isomerización por RMN	372
Síntesis de derivados de 3-benzoilimidazo[1,2- <i>a</i>]pirimidina	375
Síntesis de 1,2,3-triazoles de fluoroquinolonas mediante la reacción de cicloadición 1,3-dipolar catalizada por cobre.....	379
Síntesis de nuevos derivados de fluoroquinolonas unidos a heterociclos aromáticos	383
Adición de grupos urea la difluoroquinolona mediante el uso de síntesis de wholer	387
Síntesis de nuevos Fosfatos Benzimidazol bajo una reacción tricomponente	390
Síntesis y estudio teórico de nuevos derivados de Benz[c]acridina como posibles intercalantes de ADN	393
Síntesis de Porfirin-PAMAM Dendrímeros	396
Sepación por el Método de Capa Fina de Cafeína con Paracetamol e Ibuprofeno.	399
Química Supramolecular(QSML)	400
Quimiodetección Selectiva de Yoduro en Agua Basada en una Porfirina Tetra-catiónica Luminiscente	400
Detección Selectiva de Glutación y Homocisteína por un Desplazamiento de Fluoróforo Basada en un Receptor de Cu(II) con Piridin-2,6-dicarboxamida.	403
Interacciones supramoleculares en derivados de oro(I) con polifluorotiolatos	406
Uso de α -ciclodextrina en la síntesis selectiva de 1,2,3-triazoles catalizada por un hidróxido doble laminar calcinado (HDLc) Cu/Al	409
Desarrollo de quimiosensores funcionales para especies aniónicas y catiónicas basados en derivados de bisquinolinio. Síntesis y estudios espectroscópicos.....	412
Determinación de las constantes de formación de los complejos de inclusión de Piroxicam con β -ciclodextrina por espectroscopia UV y espectrofluorometría.....	415
Química Sustentable / Verde(QSUS)	418
Reacción del 9-vinilcarbazol (VK) en Presencia del 2,2,6,6-tetrametil-1-piperidiniloxi (TEMPO) Mediante Microondas	418
Extracción de perezona, de <i>Acourtia cordata</i> , empleando fuentes alternas de activación.	422
Evaluación del método de extracción verde mediante la cuantificación de α -amirina y β -amirina por HPTLC de extractos de diente de león (<i>Taraxacum officinale</i>) con d-limoneno.	426
Capacidad de coordinación del ácido carmínico y sus derivados frente a metales de transición.	430
Estudio comparativo de la extracción de perezona empleando diferentes fuentes de activación.	434
Reciclado de Papel en la Era de la Nanotecnología: 2. Hidrólisis Ácida de Celulosa Reciclada para la Obtención de Nanocristales.....	438
Reciclado de Papel en la Era de la Nanotecnología:1. Implementación de un Proceso Robusto de Destintado para la Obtención de Nanocristales de Celulosa	441
Fenilborónatos derivados de perezona obtenidos mediante un acercamiento verde.....	444
Obtención y caracterización de la quinizarina vía química verde	448

Resultados de una encuesta: Opinión de los alumnos de un grupo de docencia al experimentar con microescala.....	450
Química Teórica y Computacional(QTyC)	454
Chemoinformatic expedition of the chemical space of fungal products.....	454
Chemical space of tetrapeptides and cyclic peptides for drug discovery	458
Diseño <i>in silico</i> de inhibidores selectivos de la GSK-3 β con actividad quelante para el tratamiento de la enfermedad de Alzheimer.....	462
Comprehensive analysis in Terms of Molecule-Intrinsic Quasi-Atomic Orbitals. Water clusters and hydrogen bonding.....	466
Modelado molecular de la interacción de los codones GCC, GCU y GCT con forsterita, simulando un gradiente de temperatura. Un modelo de Química prebiótica	471
Simulación computacional de la síntesis prebiótica de los codones hipotéticos primitivos GCU, GCC y GCT.....	476



DERECHOS DE AUTOR Y PROPIEDAD INTELECTUAL

D.R. © Sociedad Química de México, A.C. “La química nos une”

Esta es una publicación que contiene los trabajos en extenso de todos los participantes al 51° Congreso Mexicano de Química, y 35° Congreso Nacional de Educación Química realizado en la “Ciudad del conocimiento”, de la Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, del 28 de septiembre al 1° de Octubre, de 2016, en la ciudad de Pachuca de Soto, Hidalgo, México.

Es una recopilación de 400 trabajos profesionales y estudiantiles de todas las áreas científicas y de investigación de la Química, con la participación de 5 países y de 27 estados de la República Mexicana que consideran un total de 1136 autores, además se incluyen las 8 plenarias internacionales, 9 simposios, 8 cursos pre-congresos, 10 talleres, 1 presentaciones de libros, los 6 premios nacionales por la labor química a estudiantes y profesionales del gremio (3 Premios Nacional “Andrés Manuel del Río y 3 Premios Nacionales 2016 a las mejores Tesis de Licenciatura, Maestría y Doctorado en Ciencias Químicas "Rafael Illescas Fresbie"). Para consultar más estadísticas del congreso, consultar la página web nuestra Numeralia 2016.

Toda la información obtenida será protegida bajo nuestra declaración de confidencialidad y protección de datos privados, consultar en nuestra página el [aviso de privacidad](#).

Las ideas y opiniones escritas en las 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 investigación ni de los resultados de las mismas, contenidas en este volumen.

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.

Pachuca, Hidalgo

En ningún caso se entenderá que se concede licencia alguna o se efectúa renuncia, transmisión, cesión total o parcial de dichos derechos ni se confiere ningún derecho, y en especial, de alteración, explotación, reproducción, distribución o comunicación pública sobre dichos contenidos, sin la previa autorización expresada por la Sociedad de Química de México o alguno de los titulares correspondientes a cada trabajo.

Para consultar o citar alguna parte de un trabajo se requiere autorización de los autores; si es de su interés utilizar la información aquí contenida, por favor póngase en contacto con los autores a través de la cuenta de correo electrónico que viene al principio de cada trabajo.

El uso del material será exclusivamente para fines educativos e informativos, y cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

Se prohíbe la reproducción o impresión parcial o total, esta publicación no puede ser reproducida ni en su todo ni en sus partes, ni registrada en o transmitida por un sistema de recuperación de información, en ninguna forma ni por ningún medio sea mecánico, fotoquímico, electrónico, magnético, electro-óptico, por fotocopia o cualquier otro, sin la autorización por escrito del titular de los derechos.

Para citar alguna parte de esta publicación seguir la recomendación de las Norma de citación APA¹

¹ Universidad Autónoma Metropolitana, Biblioteca Digital, (2013) Citar recursos impresos y otros - Normas APA 2013, Recuperado el 5 de agosto de 2013 en <http://goo.gl/ncEROP>

EL CONGRESO O ALGUNA CONFERENCIA

Nombre del congreso, conferencia o reunión, Número de la conferencia, año y lugar de realización de la reunión (entre paréntesis), Título de la obra, Lugar de publicación, Editorial, Fecha de publicación, Área o Sección, Paginación

CONGRESO Mexicano de Química (51°, 28-Sep a 1°-Oct, Pachuca de Soto, Hidalgo. México). Síntesis y actividad de Qu...s, Culiacán, Sinaloa, Sociedad Química de México A.C, 2016. Química Orgánica, 599 pp.

- **DOCUMENTO PRESENTADO A UN CONGRESO O REUNIÓN**

Autor(es), Título del documento. En: seguido de nombre de la reunión, número, año y lugar de realización de la reunión (entre paréntesis), Título de la obra, Lugar de publicación, Editorial, Fecha de publicación, Área o Sección, Paginación, ISSN.

GUTIÉRREZ, Pedro, HERNÁNDEZ, Irma. Memorias de Química Orgánica, En: CONGRESO Mexicano de Química (51°, 28-Sep a 1°-Oct, Pachuca de Soto, Hidalgo. México). Síntesis y actividad de Qui..., Culiacán, Sinaloa, Sociedad Química de México A.C, 2016. pp. 495-506.

- **HACER REFERENCIA EN GENERAL DE LAS MEMORIAS EN LA USB O PÁGINA WEB**

Autor(es), ya sea institución o persona, Tipo del documento, Título del medio [entre corchetes], Lugar de publicación, Editorial, Fecha de publicación, ISSN + Página web

Sociedad Química de México, A.C. Boletín, Memorias del 51° Congreso Mexicano de Química y 35° Congreso Mexicano de Educación Química [USB], 28-Sep a 1°-Oct, Pachuca de Soto, Hidalgo. México, Recuperado de <http://sqm.org.mx/>

Esta publicación se encuentra disponible en <http://sqm.org.mx/>, como en nuestras redes sociales Facebook [Sociedad Química de México](#)

ISSN en trámite.

Sociedad Química de México A.C.

“La química nos une”

México, Distrito Federal, 2013.

Barranca del Muerto 26 (Esq. Hércules),

Col Crédito Constructor.

Delegación Benito Juárez, 03940.

Tel/Fax: 5662-68-23 y 5622-68-37

Email: congresos@sqm.org.mx

Página Web. <http://www.sqm.org.mx/>

© Sociedad Química de México, A.C

Favor de consultar nuestro aviso de privacidad en <http://sqm.org.mx/>



BIOQUÍMICA (BIOQ)

ACTIVIDAD ANTIOXIDANTE, CONTENIDO DE FENOLES Y SAPONINAS DE EXTRACTOS ORGÁNICOS DE *SOLANUM ROSTRATUM* DUNAL

Karla Anahí Hernández Gómez¹, Elizabeth Vicuña Rosales², Gisela Jazmín Hernández Mendoza³, María Fernanda Reséndiz Otero⁴, Dr. Gabriel Betanzos Cabrera⁵, Dra. Areli Cruz Castañeda⁶, Dr. José Roberto Villagómez Ibarra⁷, Dra. María del Carmen Valadez Vega⁸

^{4, 5, 6, 8} Instituto de Ciencias de la Salud. Ex. Hacienda la concepción s/n Carretera Pachuca Tlucuaula C.P 42060. ^{1, 2, 3, 7} Instituto de Ciencias Básicas e Ingeniería. Carretera Pachuca- Tulancingo kilómetro 4.5 (Mineral de la reforma) C.P 42074. Universidad Autónoma del estado de Hidalgo. engel_anahy@hotmail.com, ofeli_ews@hotmail.com, gise_star1709@hotmail.com, mafernanda.resendiz@gmail.com, [gbetano@uaeh.edu.mx](mailto:gbetanzo@uaeh.edu.mx), areli_cc@hotmail.com, jrvi@uaeh.edu.mx, marynavaladez@hotmail.com

Resumen

Se determinó la actividad antioxidante, saponinas y fenoles totales de la planta *Solanum rostratum* Dunal en diferentes solventes orgánicos por medio de pruebas cuantitativas ABTS, DPPH, Folin, y actividad hemolítica. Se evaluó la actividad antioxidante *in vitro* de nueve extractos. El extracto con mayor actividad antioxidante fue acetato de etilo flor-fruto con 92.62% mediante la prueba ABTS. En la prueba de hemólisis, el extracto metanólico de tallo tuvo mayor actividad hemolítica con 687.75 UH/mg muestra. En prueba de Folin, el extracto con mayor concentración, fue acetato de etilo de flor-fruto a 435.51mg GA/g muestra.

Introducción

El estrés oxidativo ha sido asociado a la patogénesis de muchas enfermedades humanas¹; es por ello que el uso de antioxidantes, es estudiado de forma intensiva, en farmacología; Actualmente, se sabe que tanto por causas ambientales o como consecuencia de nuestro propio metabolismo, surgen algunas moléculas que nos pueden provocar daño. A estas se les conoce como especies oxígeno reactivas (ROS), que se asocian a enfermedades como cáncer, problemas cardiacos o al natural envejecimiento humano. Por ello, los alimentos funcionales han tenido una gran importancia, debido a que contienen sustancias fisiológicamente activas, contribuyen a reducir la incidencia de enfermedades². En la literatura se ha encontrado que el té verde y el té negro tienen propiedades terapéuticas y quimiopreventivas^{3, 4} atribuidas a la presencia de antioxidantes, tal como lo presenta la planta del género *Solanum* que posee propiedades biológicas. De acuerdo a la literatura, la especie *Solanum rostratum* Dunal tiene propiedades anti cancerígenas en la línea celular HeLa (Cáncer de cérvix)⁵. En el presente trabajo se analizó la planta de la especie *Solanum rostratum* Dunal con el fin de determinar su actividad antioxidante por medio del método DPPH y ABTS de los extractos orgánicos, así como su contenido de compuestos fenólicos y actividad hemolítica.

Exposición

En los resultados se muestra el porcentaje de la actividad antioxidante y la desviación estándar de las partes morfológicas de la planta *Solanum rostratum* Dunal en extractos de Acetato de etilo (AcOEt), metanol (MeOH), y hexano, obteniéndose mayor actividad en el extracto orgánico de acetato de etilo flor-fruto mediante la prueba ABTS. La figura cuatro muestra la actividad hemolítica del extracto de metanol y concentración de fenoles de extractos orgánicos que se obtuvo de dicha planta.

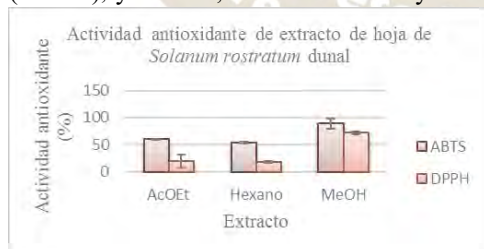


Fig.1. Actividad antioxidante de extracto de hoja de *Solanum rostratum* Dunal. Los resultados son el promedio de tres pruebas independientes \pm desviación estándar. Los

disolventes para preparar los extractos fueron Acetato de etilo (AcOEt), metanol (MeOH), y hexano. Cada muestra tuvo una concentración de 1 g/1mL.

Fig.2. Actividad antioxidante de extracto de flor-fruto de *Solanum rostratum* Dunal. Los resultados son el promedio de tres pruebas independientes \pm desviación estándar. Los disolventes para preparar los extractos fueron Acetato de etilo (AcOEt), metanol (MeOH), y hexano. Cada muestra tuvo una concentración de 1 g/1mL.

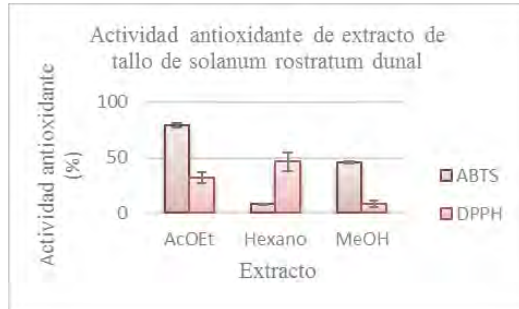
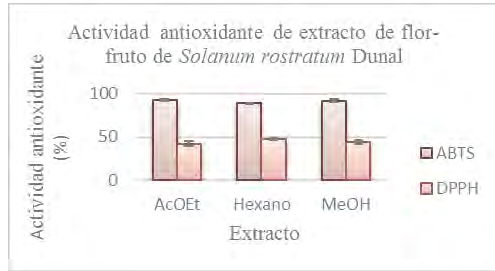


Fig. 3. Actividad antioxidante de extracto de tallo de *Solanum rostratum* Dunal. Los resultados son el promedio de tres pruebas independientes \pm desviación estándar. Los disolventes para preparar los extractos fueron Acetato de etilo (AcOEt), metanol (MeOH), y hexano. Cada muestra tuvo una concentración de 1 g/1mL.

Extracto	Parte morfológica de la planta	Fenoles	Saponinas
		mg GA /g muestra	UH/ mg mtr
Metanol	Hoja	352,450 \pm 8,109	86.2 \pm 0
	Flor-Fruto	267,585 \pm 6,902	43.103 \pm 0
	Tallo	152,630 \pm 1,799	687.75 \pm 0
Acetato de etilo	Hoja	365,063 \pm 18,017	-
	Flor-Fruto	435,513 \pm 11,854	-
	Tallo	404,342 \pm 2,361	-
Hexano	Hoja	316,234 \pm 3,834	-
	Flor-Fruto	140,918 \pm 3,897	-
	Tallo	74,432 \pm 2,578	-

Fig.4. Actividad hemolítica de extracto de metanol y concentración de fenoles de extractos orgánicos de *Solanum rostratum* Dunal.

Discusión de resultados

Se evaluó la actividad antioxidante *in vitro*. Empleando muestras de los extractos a una concentración de 1g/1mL, todos los extractos de diferentes disolventes polares se disolvieron en etanol. Para dicho análisis, se utilizaron los métodos ABTS y DPPH. Ambos métodos, presentan actividad aunque también muestran diferencias. Al utilizar el método ABTS, los resultados expuestos indicaron que el extracto de flor-fruto en el disolvente Acetato de etilo (AcOEt) presentó mayor actividad antioxidante, debido a que mostró una capacidad antioxidante de 92.62% (Figura 2). Presentado una considerable inhibición sobre el radical ABTS., para el extracto metanólico 91.71% respetivamente. Mientras que el extracto que presento menor actividad antioxidante fue el hexano con 88.58%. Lo cual estos resultados sugieren que la prueba de ABTS presenta una actividad antioxidante mayor que la obtenida por la prueba DPPH. Estos datos tienen relación con los resultados obtenidos del trabajo de Tobar del Rio (2013)⁶, en el cual, obtuvo actividad antioxidante mayor con la prueba ABTS para la familia Solanaceae. De acuerdo a los resultados mostrados en la (Figura 4), el extracto que presentó actividad hemolítica fue el metanol, siendo el tallo la parte morfológica de la planta con una mayor unidad hemolítica de 687,75 mg mtr \pm 0, seguido de la hoja con unidad hemolítica de 86.2 mg mtr \pm 0, siendo el extracto flor-fruto con menor unidad hemolítica de 43.103 mg mtr \pm 0. Por otra parte, los extractos de Acetato de etilo y hexano no mostraron actividad hemolítica lo cual, nos indica ausencia de saponinas. Los resultados de determinación de fenoles totales se observaron que la parte morfológica de flor y fruto en extracto de Acetato de etilo obtuvo mayor cantidad de compuestos fenólicos, ya que se obtuvieron 435,513 \pm 11,854 mg GA/g mtra, lo cual, estos resultados se relacionan con la actividad antioxidante que presentó el extracto Acetato de etilo de flor-fruto, esto debido a que existe correlación entre el contenido de fenoles totales y la actividad de captura de radicales libres. Según Freitas (1998)⁷, los compuestos fenólicos capturan las especies reactivas del oxígeno.

Materiales y Métodos

2.1 Material

- Trolox (Ácido 6-hidroxi-2.5.7.8- tetrametilcromo-2-ácido carboxílico 97%)
- DPPH (2,2-Difenil-1-picrilhidrazilo. D-9132)
- ABTS (ácido 2.2-azino-bis (3-etilbenzotiazolin) 6-sulfónico. A.1888)
- Extractos Órganicos de *Solanum rostratum*
- Saponinas
- Eritrocitos humanos O positivo

2.2 Determinación de fenoles totales (FT)

Para la determinación de Fenoles totales se utilizó el método espectrofotométrico desarrollado por FOLIN Y CIOCALETEAU⁸. Se utilizaron extractos orgánicos de *Solanum rostratum* Dunal. Para esta prueba se emplearon los reactivos Ácido Gálico, Carbonato de Sodio (Na₂CO₃) y reactivo de Folin.

2.3. Actividad antioxidante

2.3.1 Método ABTS

Según la metodología desarrollada por RE *et al.*⁹ El radical ABTS se obtiene tras la reacción de ABTS. Para esta prueba se utilizaron extractos orgánicos de *Solanum rostratum* Dunal. Empleando ABTS y Trolox como estándares

2.4.1 Método DPPH

Para esta prueba se utilizó el método, desarrollado por BRAND-WILLIAMS *et al.*¹⁰, basándose en la reducción del radical DPPH como estándares.

2.4.2 Saponinas

Para la determinación y cuantificación de saponinas se empleó la técnica descrita por Girón, 1992¹¹. Para esta prueba *in vitro*, se utilizaron los extractos de la planta *Solanum rostratum* Dunal, así como eritrocitos humanos tipo O positivo. En placas de 96 pozos, se colocaron 50 µl de PBS para cada pozo, y en el primer pozo 50 µl de saponinas, se hicieron diluciones seriadas y posteriormente se agregaron los eritrocitos humanos y se incubaron por una hora. La cuantificación de saponinas se definió como unidades hemolíticas por miligramo de muestra.

Conclusión

De acuerdo a los resultados obtenidos se encontró que la mayor actividad antioxidante la presentaron los extractos de Acetato de etilo, siendo el de flor y fruto el cual mostró mayor actividad en todos los casos., así como también dicho extracto fue el que reporto mayor concentración de compuestos fenólicos., mientras que en relación al contenido de saponinas, los extractos metanólicos fueron los únicos que mostraron la presencia de este tipo de compuestos.

Bibliografía

1. Troncoso, L., Guija, E., & Quiroz, K. (2003). Capacidad antioxidante del "Chimichurri" y sus componentes. In Libro de resúmenes. Segundo Congreso Internacional FITO.
2. Caragay A.B. 1992. Cancer-preventive foods use. *Food Technol.* 46, 65-68.
3. Dufrense C.J., E.R.A. Farnworth .2001. A review of latest research findings on the health promotion propieties of tea. *J. Nuntr. Biochem.* 12, 404-412.
4. Wiseman S., Mulder T. & Rietved A. 2001. Tea flavonoides: bioavail-ability in vivo and effects on cell signalling pathways in vitro. *Antioxid. Redox Signaling.* 3, 1009-1002.
5. Villavicencio N. M.A., Escandón P.B.E., Mendoza P.E., Maldonado L.V.. 2008. Citotoxicidad en células HeLa de extractos de tres especies de plantas medicinales de Hidalgo, México. *Polibotanica.* 26:137-47.
6. Tovar del rio J. 2013. Determinación de la actividad antioxidante por DPPH y ABTS de 30 plantas recolectadas en la ecorregión cafetera. Tesis de licenciatura en Química industrial. Universidad Tecnológica de Pereira, Pereira.
7. Freitas, V.; Glories, Y.; Laguerre, M.1998. Incidente of molecular structure in oxidation of grape seed procyanidins. *J. Agric. Food Chem.* Vol. 46, 376- 382.
8. Folin, C., V. Ciocalteau.1927. Tyrosine and Tryptophan determination in proteins. *J. Biol.chem.* 73, 627-650
9. Re, R., N. Pellegrini., A. Proteggente., A. Pannala., M. Yang & C. Rice-Evans. 1999. Antioxidant activity applying an improved ABTS radical cation decolorization assay. *Free radical biology and medicine*, 26(9), 1231-1237. *Biol. Med.*, 26, 9/10, 1231-1237, 1999.

10. Williams B., Cuvelier M.E., Berset C. 1995. Use of free radical method to evaluate antioxidant activity. *Lebensm. Wiss. Technol.*, 22,25-30
11. Giron M.C. (1992). "Determinación semi cuantitativa de saponinas en muestras vegetales aprovechando su capacidad hemolítica" Tesis facultad de Química UNAM. 92-92.



OPTIMIZACIÓN DE UN MÉTODO DE DISOCIACIÓN ENZIMÁTICA PARA LA OBTENCIÓN DE PROTOPLASTOS A PARTIR DE LA RAÍZ DE *SCIRPUS AMERICANUS* (TULE)

Morales-Cervantes Juan Carlos¹, Santos-Díaz María del Socorro Carmen¹, Hernández-Arteaga Socorro², Ramírez-Martínez Juan Francisco*^{1,2}

¹Facultad de Ciencias Químicas. Av. Dr. Manuel Nava No.6, Zona Universitaria, S.L.P., 78210. ²Facultad de Agronomía y Veterinaria. Km. 14.5 Carretera San Luis Potosí, Matehuala, Ejido Palma de la Cruz, Soledad de Graciano Sánchez, S.L.P., 78321.
Universidad Autónoma de San Luis Potosí.

*E-mail: francisco.martinez@uaslp.mx

RESUMEN.

Optimizamos un método para la obtención de protoplastos utilizando una solución de enzimas a base de pectinasa y celulasa. Logramos resultados favorables variando tanto la temperatura como la concentración de enzimas. El tiempo en el que se logran apreciar los protoplastos es corto en comparación con los protocolos establecidos en las referencias de consulta, generando un mayor rendimiento en la cantidad de protoplastos obtenidos (5040 células por mL de solución enzimática).

INTRODUCCIÓN.

La presencia de metales pesados en cuerpos de agua representa un gran riesgo a la salud para los seres vivos. La fitorremediación es un método que implementa el uso de plantas o partes de ellas, ya que se ha demostrado que éstas tienen la capacidad de desarrollar mecanismos de tolerancia y acumulación de metales [1]. Para estudiar los mecanismos de captación de metales pesados por la raíz, es necesario remover su pared celular para obtener lo que conocemos como protoplastos. Los protoplastos han sido ampliamente usados como modelos de estudio para canales y bombas iónicas, inhibidores de transporte de membrana y proteínas transportadoras, división celular, morfogénesis y mutagénesis, transformaciones genéticas, introducción de DNA, entre otras. La remoción de la pared celular se consigue por medio de una disociación enzimática utilizando pectinasa y celulasa en un medio osmótico [2]. La celulasa cataliza la ruptura hidrolítica de los enlaces covalentes (C–O) y algunos otros. La enzima rompe los enlaces glucosídicos ($\beta 1 \rightarrow 4$) que presenta el polímero en cada uno de sus monómeros. El tipo de reacción se conoce como una hidrólisis ácida. La pectinasa rompe los enlaces glucosídicos ($\alpha 1 \rightarrow 4$) que une los monómeros del ácido galacturónico. La enzima contiene dos sitios activos, uno de ellos llamado pectinmetilesterasa, encargado de convertir un grupo éster en un grupo carboxílico. El segundo sitio activo pertenece al pectingalacturonasa, encargado de romper los enlaces glucosídicos del polímero para producir monómeros de ácido galacturónico.

METODOLOGÍA.

El primer paso para la obtención de los protoplastos es la resiembra de las raíces, esta se realiza bajo una campana de flujo laminar para garantizar esterilidad. Las raíces transformadas (denominadas T12) se colocan en un medio MS (Murashige & Skoog) y otras en un medio hidropónico comercial. Las raíces normales (Wild type) se colocan en un medio MS con sacarosa y auxinas para favorecer el crecimiento [1]. Después se prepara la solución osmótica con manitol (500 mM) y $MgCl_2$ (3 mM) con un pH ajustado a 5.8 [2, 3]. La solución enzimática se prepara con celulasa, pectinasa y la solución osmótica previamente preparada. Las raíces son cortadas en trozos pequeños para que haya una mayor área de contacto, se colocan sobre una caja de Petri y se añade la solución enzimática; se deja la disociación a 28 °C y 30 °C. Se hace un monitoreo cada 2 h para hacer un conteo de protoplastos con una alícuota de la solución sobre una cámara de Neubauer observando en microscopio óptico a 9 campos con objetivo de 40x.

RESULTADOS Y DISCUSIONES. Se usaron variadas concentraciones de enzimas para obtener una mayor cantidad de protoplastos en cada experimento. También se hizo una variación de la temperatura para favorecer la catálisis enzimática.

Tabla 1. Monitoreo de protoplastos cada 2 h para la raíz transformada a 28 °C.

Experimento	Concentración (%)		Tiempo / h			
	Celulasa (m/v)	Pectinasa (v/v)	2	4	6	8
			Cantidad de protoplastos			
1	1,33	0,593	0	0	8	7
2	1,33	0,593	0	0	5	3
3	1,33	0,593	0	0	11	8

A partir de la tabla anterior observamos que los primeros protoplastos se obtienen hasta las 6 h de la disociación teniendo un rendimiento no mayor a 11 protoplastos. Decidimos cambiar las concentraciones de las enzimas y aumentar la temperatura, obteniendo un mejor rendimiento en 30 °C.

Tabla 2. Monitoreo de protoplastos cada 2 h para la raíz normal y transformada a 30 °C.

Tipo de raíz	Concentración (%)		Tiempo / h			
	Celulasa (m/v)	Pectinasa (v/v)	2	4	6	8
			Cantidad de protoplastos			
Transformada	0,66	0,89	0	30	38	262
Normal	0,88	1,18	0	5	41	11

La tabla anterior muestra un mejor rendimiento de protoplastos cuando variamos la concentración de las enzimas y aumentamos la temperatura, ya que observamos protoplastos a partir de las primeras 4 h de disociación, optimizando por tanto algunos de los protocolos previamente reportados [4].

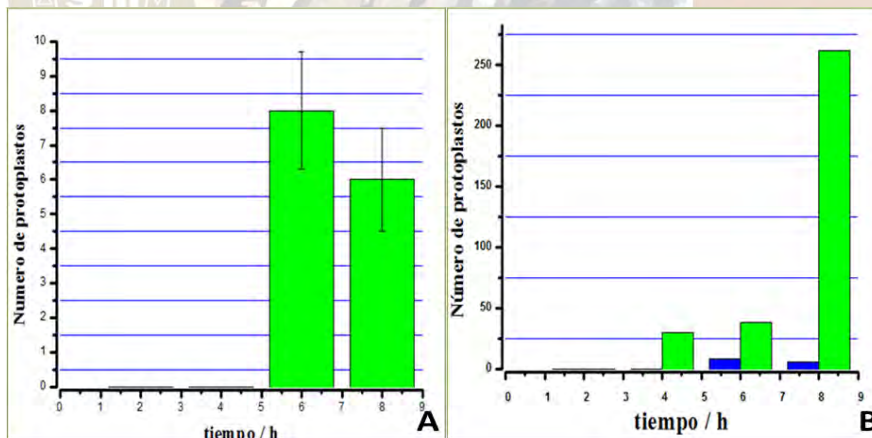


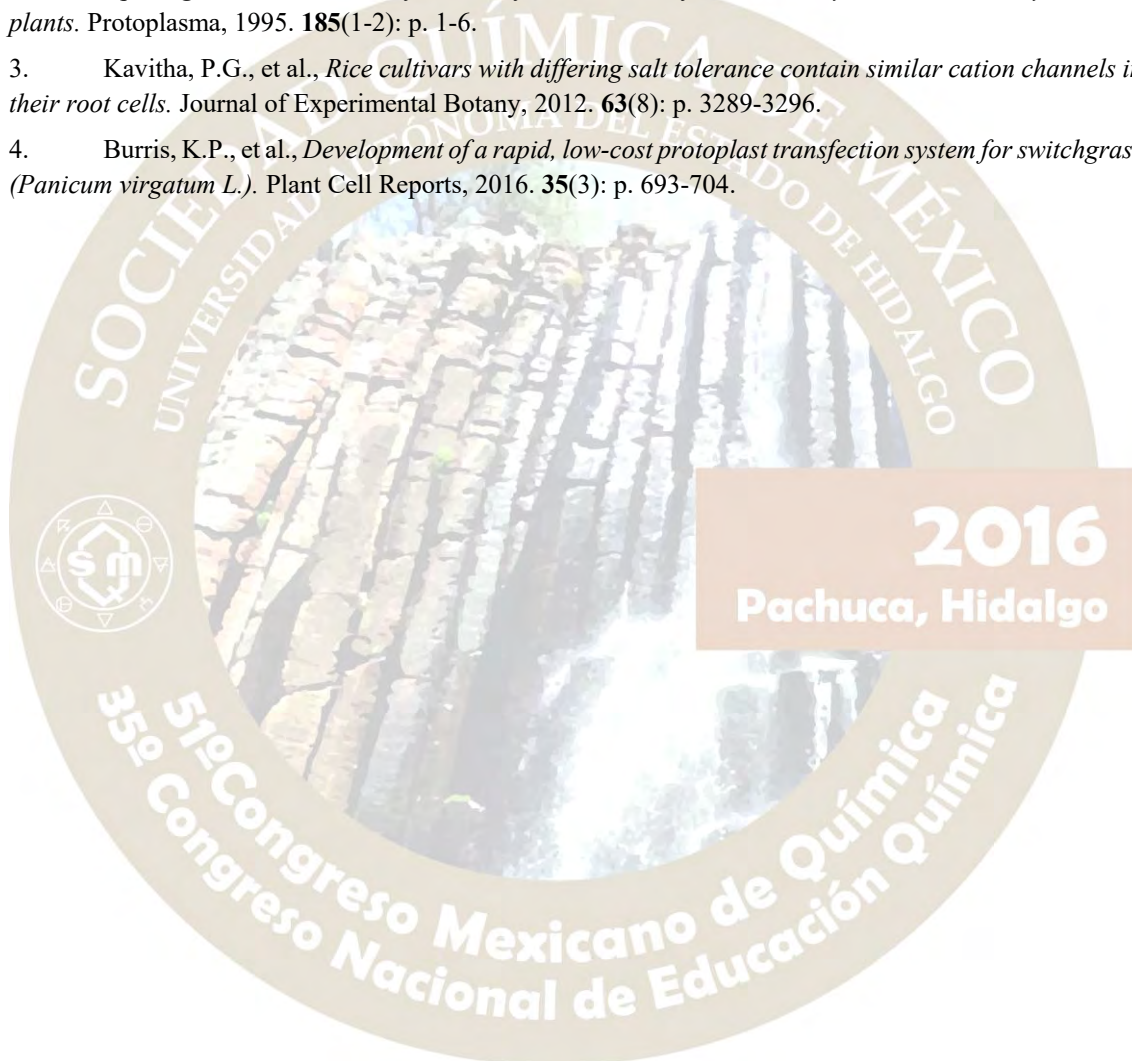
Figura 1. Comparación gráfica del número de protoplastos con la variación de la temperatura y concentración de enzimas. Barras en verde raíz transformada y barras en azul raíz normal. A). Relación de la concentración de enzimas celulasa/pectinasa 2,24 a 28 °C (Tabla 1); B). Relación de la concentración de enzimas celulasa/pectinasa 0,74 a 30 °C (Tabla 2).

La Figura 1 muestra gráficamente nuestros resultados, observando que en la gráfica A tenemos un número de protoplastos menor que en la gráfica B. Al hacer un cambio en la concentración de las enzimas, y la temperatura, el número de protoplastos incrementa a partir de las 4 h de disociación. Lo anterior demuestra que podemos reducir tiempo y aumentar rendimiento, comparado con lo descrito en la literatura consultada que refieren tiempos de 24 h o más y con menores rendimientos.[4] Así mismo, este trabajo nos permitió ajustar la concentración de enzimas y el uso de reactivos, generando un gasto menor.

CONCLUSIONES. La temperatura y la concentración de las enzimas son factores importantes para la obtención de protoplastos, estos los podemos obtener en un tiempo de disociación de 4 h con un rendimiento de 5040 cel/mL de solución enzimática. Con lo anterior iniciamos los estudios electrofisiológicos preliminares que nos han permitido monitorear la presencia de canales de potasio dependientes del voltaje en los protoplastos obtenidos.

REFERENCIAS.

1. Santos-Díaz, M.D., M.D. Barron-Cruz, and M.C.A. la Torre, *Induction of in vitro roots cultures of Thypha latifolia and Scirpus americanus and study of their capacity to remove heavy metals*. Electronic Journal of Biotechnology, 2007. **10**(3): p. 417-424.
2. Blomzandstra, M., et al., *Isolation of protoplasts for patch-clamp experiments - an improved method requiring minimal amounts of adult leaf or root-tissue from monocotyledonous or dicotyledonous plants*. Protoplasma, 1995. **185**(1-2): p. 1-6.
3. Kavitha, P.G., et al., *Rice cultivars with differing salt tolerance contain similar cation channels in their root cells*. Journal of Experimental Botany, 2012. **63**(8): p. 3289-3296.
4. Burris, K.P., et al., *Development of a rapid, low-cost protoplast transfection system for switchgrass (Panicum virgatum L.)*. Plant Cell Reports, 2016. **35**(3): p. 693-704.



EFFECTO DE LOS BIOMODULADORES EN LA TRANSFORMACIÓN DE FIBROBLASTOS A MIOFIBROBLASTOS EN UN MODELO EXPERIMENTAL *IN VIVO*

Mónica Rivera Colín², Gabriela Togno Latour², Alma Reyna Escalona Montano³, María Magdalena Aguirre García³, Augusto González Canto², Marco Elías Gudiño Zayas², Alfredo J. Gallegos Cigarroa⁴, Ruy Pérez Tamayo^{1*}

¹Jefatura de la Unidad de Investigación en Medicina Experimental. Facultad de Medicina, UNAM. ²Laboratorio de Patología Experimental. Unidad de Investigación en Medicina Experimental. Facultad de Medicina, UNAM. ³Laboratorio de Inmunoparasitología. Unidad de Investigación en Medicina Experimental. Facultad de Medicina, UNAM. ⁴Biogenética Mexicana SA. de CV.

CONTACT: Gabriela Togno Latour. Laboratorio de Patología Experimental. Unidad de Investigación en Medicina Experimental. Facultad de Medicina, UNAM. Hospital General de México. Dr. Balmis #148. Col. Doctores C.P.06726. México D.F., México. Tel: (55)56232664. gabytogo@yahoo.com.mx, ruypt@hotmail.com

RESUMEN

El objetivo principal es determinar el efecto que ejercen los biomoduladores: 2,4-D, AIA, 2-IP, ANA, 6-BAP y ABA en la transformación de fibroblastos a miofibroblastos a través de técnicas que demuestren la presencia de moléculas claves dentro de este proceso, tales como son la α -actina de musculo liso y el factor de crecimiento transformante β . En base a los resultados obtenidos sugerimos que la transformación de estos tipos celulares puede ser regulada por los biomoduladores analizados en este proyecto tanto inhibiendo como estimulando a los miofibroblastos.

PROYECTO FINANCIADO POR CONACYT #179702

INTRODUCCIÓN

La fibrosis es un complejo de respuesta que se inicia para proteger al hospedero de un evento dañino; sin embargo, este provoca un daño serio del órgano cuando se convierte independiente del estímulo inicial. Un evento clave tanto en la reparación como en la fibrosis patológica es la activación de los fibroblastos y su conversión a miofibroblastos caracterizada por la expresión de la α -actina de músculo liso (α -SMA) (1), la proliferación incrementada, la contractilidad y habilidad migratoria aumentada, producción de citocinas y mayor capacidad para producir matriz intersticial.

Dado que los miofibroblastos desempeñan un papel destructivo o perjudicial en muchas enfermedades fibróticas y en algunos tipos de cáncer, hay mucho interés en el bloqueo de la actividad de miofibroblastos, ya sea induciendo su apoptosis o inhibiendo su diferenciación.

Se conocen más de 250 componentes que han sido descritos como agonistas o antagonistas del crecimiento y diferenciación de las células vegetales. Se clasifican en 1) Auxinas: ácido indolacético (AIA), ácido 2,4-diclorofenoxiacético (2,4-D) y ácido 1- α -naftlenacético (ANA) 2) Citocininas: 6-bencilaminopurina (6-BAP) y 2-isopenteniladenina (2-IP) 3) Giberelinas 4) Ácido abscísico (ABA) 5) Brasinoesteroides 6) Etileno, mismos que englobaremos dentro de la clasificación de biomoduladores para nuestro estudio.

Tomando en cuenta las semejanzas existentes entre células vegetales y animales, y los efectos biológicos reportados que ejercen los "biomoduladores" sobre la proliferación celular *in vitro* de fibroblastos y en la diferenciación de células troncales vegetales y animales, se propone estudiar más ampliamente el efecto de estas moléculas en células animales para encontrar estrategias potenciales de tratamiento contra la fibrosis que inhiban la activación y proliferación de miofibroblastos.

OBJETIVO

Determinar el efecto inhibitor o estimulante de los biomoduladores sobre la transformación de fibroblastos a miofibroblastos y sobre la síntesis de α -SMA y TGF- β en un modelo de granuloma *in vivo*.

MATERIALES Y MÉTODOS

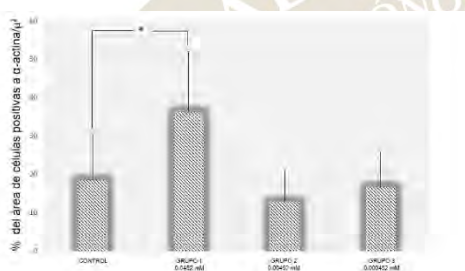
Se desarrolló un modelo de granuloma en rata para analizar la transformación de fibroblastos a miofibroblastos detectando la síntesis de α -SMA, mediante la técnica de inmunohistoquímica. Los animales se clasificaron en 6 grupos principales, divididos en tres subgrupos (n=12) tratados con diferentes dosis de los biomoduladores especificados en la tabla 1 y sus respectivos controles. Se cuantificaron 8 campos por granuloma con la ayuda del software *Image J*. La comparación de las medias fue analizada por medio de la

prueba de Tukey utilizando el programa *SPSS*. Posteriormente se realizó la extracción y cuantificación de proteínas de dichos granulomas, así como la detección de α -SMA y TGF- β por medio de Western Blot. El análisis densitométrico se realizó mediante el programa *Image J* y la comparación de las medias fue analizada por medio de la prueba de Tukey utilizando el programa antes mencionado.

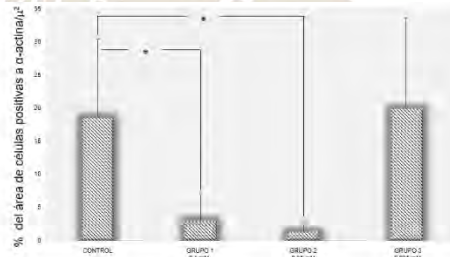
Tabla 1. Concentraciones de los Biomoduladores

BIOMODULADOR	GRUPO 1 [mM]	GRUPO 2 [mM]	GRUPO 3 [mM]
Ácido Diclorofenoxiacético (2,4-D)	0.0452	0.00452	0.000452
Ácido Indol-3-Acético (AIA)	0.1	0.05	0.025
2-Isopenteniladenina (2-IP)	0.1	0.01	0.001
ácido 1- α -Naftalenacético (ANA)	1.0	0.1	0.01
6-Bencilaminopurina (6-BAP)	0.1	0.01	0.001
Ácido Abscísico (ABA)	0.1	0.01	0.001

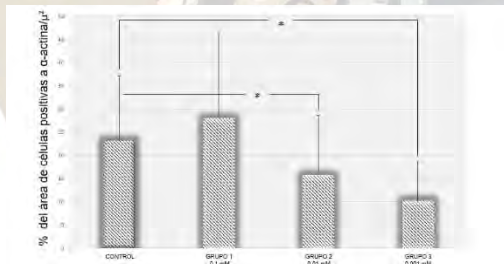
RESULTADOS



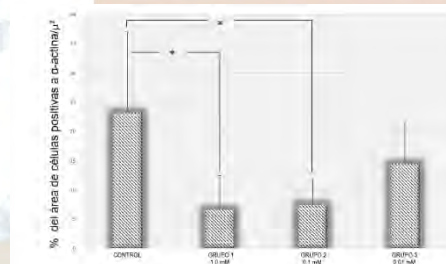
Gráfica 1. Porcentajes de área positiva a α -SMA en grupo control y grupos tratados con 2,4-D administrado subcutáneamente. Tratado con 2,4-D vs control: * $P \leq 0.05$



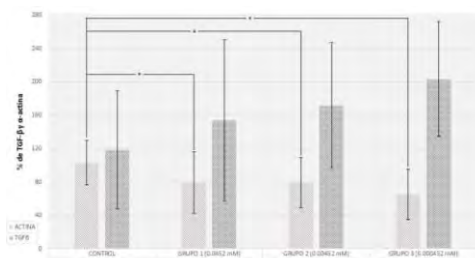
Gráfica 2., Porcentajes de área positiva a α -SMA en grupo control y grupos tratados con AIA administrado subcutáneamente. Tratado con AIA vs control: * $P \leq 0.05$.



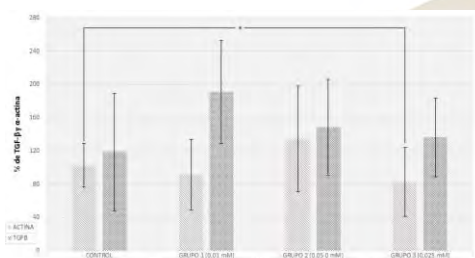
Gráfica 3. Porcentajes de área positiva a α -SMA en grupo control y grupos tratados con 2-IP administrado subcutáneamente. Tratado con 2-IP vs control: * $P \leq 0.05$.



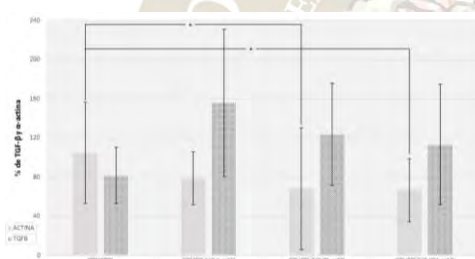
Gráfica 4. Porcentajes de área positiva a α -SMA en grupo control y grupos tratados con ANA administrado subcutáneamente. Tratado con ANA vs control: * $P \leq 0.05$.



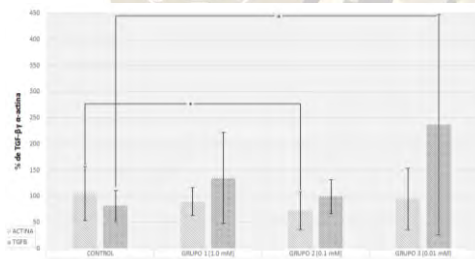
Gráfica 5. Porcentajes de α -SMA y TGF- β en grupo control y grupos tratados con 2,4-D administrado subcutáneamente. Tratado con 2,4-D vs control: * $P \leq 0.05$



Gráfica 6. Porcentajes de α -SMA y TGF- β en grupo control y grupos tratados con AIA administrado subcutáneamente. Tratado con AIA vs control: * $P \leq 0.05$.



Gráfica 7. Porcentajes de α -SMA y TGF- β en grupo control y grupos tratados con 6-BAP administrado subcutáneamente. Tratado con 6-BAP vs control: * $P \leq 0.05$.



Gráfica 8. Porcentajes de α -SMA y TGF- β en grupo control y grupos tratados con ANA administrado subcutáneamente. Tratado con ANA vs control: * $P \leq 0.05$.

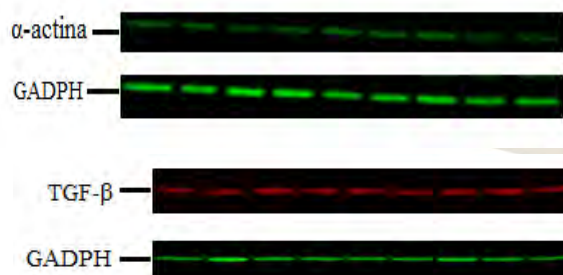


Figura 1. Identificación de α -SMA en tejido de granuloma de rata mediante Western Blot.

Figura 2. Identificación de TGF- β en tejido de granuloma mediante Western Blot

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Los miofibroblastos contienen α -SMA en su citoesqueleto de manera constitutiva (2) lo cual es su principal característica estructural, en este estudio se encontró un efecto inhibitorio de los biomoduladores sobre la síntesis proteica de α -SMA con respecto al control en los biomoduladores AIA, ANA y 2-IP mediante inmunohistoquímica (gráficas 1-4).

Los miofibroblastos se originan principalmente por la transdiferenciación de fibroblastos y por la estimulación del TGF- β 1 (3,4) que promueve la síntesis de α -SMA, sin embargo aunque en los resultados obtenidos en el Western Blot muestran un incremento de dicha citocina, no corresponde a un aumento de α -SMA (gráficas 5-8), esto lo atribuimos a que no se trata de la forma madura del TGF- β , lo que nos dice que aún se encuentra unida al péptido asociado de latencia LAP (TGF- β inmaduro) o a alguna glicoproteína con peso molecular más elevado. Por esto, posiblemente el TGF- β no se encuentra regulando la transformación de los fibroblastos en miofibroblastos de nuestro modelo y podría atribuirse a otras citocinas que también participan en dicha diferenciación tales como la IL-13; ya que estudios anteriores indican que una de las funciones efectoras más significativas de la misma es la promoción de cicatrización de heridas y fibrosis (5), estimulando selectivamente y activando la citocina fibrogénica TGF- β por lo que estudiaremos si existe una relación entre ambas.

CONCLUSIONES

Se observó un efecto inhibitor estadísticamente significativo en la transformación de fibroblastos a miofibroblastos posterior al tratamiento con AIA [0.1mM], [0.05mM], ANA [1mM], [0.1mM], 2-IP [0.01mM], [0.001mM], y un efecto estimulador estadísticamente significativo en 2,4-D [0.0452mM], mientras que para 6-BAP y ABA a las concentraciones empleadas no mostró ningún efecto estadísticamente significativo.

Se observó un efecto inhibitor estadísticamente significativo en la síntesis de α -SMA posterior al tratamiento con 2,4-D [0.0452 mM], [0.00452 mM] y [0.000452 mM], 6-BAP [0.01 mM] y [0.001 mM], ANA [0.1 mM] y AIA [0.025 mM] con respecto al control, mientras que para 2-IP y ABA a las concentraciones empleadas no mostró ningún efecto estadísticamente significativo.

Se observó un efecto estimulador estadísticamente significativo en la síntesis de TGF- β posterior al tratamiento con ANA [0.01 mM] con respecto al control, mientras que para 2,4-D. AIA. 2-IP, ABA y 6-BAP a las concentraciones empleadas no mostró ningún efecto estadísticamente significativo.

Sugerimos que la transformación de fibroblastos a miofibroblastos puede ser regulada por los biomoduladores analizados en este proyecto.

BIBLIOGRAFÍA

1. McAnulty R. (2007). Fibroblasts and myofibroblasts: Their source function and role in disease. *The International Journal of Biochemistry & Cell Biology*, 39, 666-671.
2. Ronnov L, Petersen O, Kotliansky E, Bissell M. (1995). The Origin of the Myofibroblasts in Breast Cancer: Recapitulation of Tumor Environment in Culture Unravels Diversity and Implicates Converted Fibroblasts and Recruited Smooth Muscle Cells. *The Journal of Clinical Investigation*, v.95(2): 859-873.
3. Ramos C, Becerril C, Cisneros JG, Montaña M. (2004). El miofibroblasto, una célula multifuncional en la patología pulmonar. *Revista del Instituto Nacional de Enfermedades Respiratorias*, vol.17 no.3, 215-231.
4. Powell D. (2000). Myofibroblasts: Paracrine Cells important in Health and Disease. *Trans Am Clin Climatol Assoc.*, 111: 271-293.
5. Wynn T. (2003). IL-13 Effector Functions. *Annu Rev. Immunol*, 21:425-56

PROYECTO FINANCIADO POR CONACYT #179702

BIOTECNOLOGÍA (BTEC)

BIODEGRADACIÓN DE FENANTRENO UTILIZANDO A LA CIANOBACTERIA *FISCHERELLA SP.* EN SISTEMAS DE FOTOBIORREACCIÓN.

José Martín Márquez Villa¹, Juan Carlos Rodríguez Sierra*¹, Nayem Amtanus Chequer², Iván Antonio Chan Cua³, Carlos López Ortiz⁴, Emanuel Hernández Núñez*⁵

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.

²Recursos del Mar, Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del IPN-Unidad Mérida, Mérida, Yuc., 97310. nayem.chequer@cinvestav.mx;

³Laboratorio de Nano y Biomateriales, Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del IPN-Unidad Mérida, Mérida, Yuc., 97310. chancua.28.10.205@gmail.com;

⁴UTS. Universidad Tecnológica de Salamanca. Salamanca Gto. México. clopez.uts@gmail.com;

⁵Cátedra 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.

Resumen

Las cianobacterias son microorganismos fotoautótrofos. Actualmente se estudia la capacidad de estos organismos para transformar energía solar y CO₂ atmosférico en compuestos orgánicos, incluyendo biocombustibles. Se han reportado degradaciones de hidrocarburos aromáticos a bajas concentraciones usando cultivos de cianobacterias en fotobiorreactores. En el presente trabajo, se utilizó *Fischerella sp.* la cual fue aislada de Cacahoatán, Chiapas y cultivada en medio BG-11. Se reportan cinéticas de degradación de hasta un 98% de acuerdo a las distintas concentraciones de fenantreno suministradas.

Introducción

Las cianobacterias conforman un grupo muy diverso de organismos pertenecientes al dominio Bacteria, capaces de realizar fotosíntesis oxigénica (Whitton, 1992). Entre sus pigmentos fotosintéticos, destacan la clorofila *a* y ficobilinas, dentro de las cuales, el pigmento ficocianina les concede el característico color azul (Whitton, 2000). La degradación de hidrocarburos ha sido ampliamente reportada en estudios a nivel laboratorio (Mohanty, 2007; Walker *et al.*, 1975). Sin embargo, trabajos sobre biorremediación de aguas residuales con altas concentraciones de hidrocarburos a nivel biorreactor de flujo continuo son escasos y requieren mayor énfasis. También se ha reportado degradación en bajas concentraciones de hidrocarburos usando cultivos bacteriológicos (Tyagi, 1992; Galil, 1989) y cultivos algales en biorreactores (Yamaguchi *et al.*, 1999). Los hidrocarburos pueden resultar tóxicos especialmente si acceden a las cadenas alimenticias, ya que varios de los compuestos más resistentes como los hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAPS) y los bifenilos policlorados son cancerígenos (I.A.R.C., 1983), los HAPS como lo es el fenantreno, son comúnmente encontrados como contaminantes en los suelos, aguas de estuarios y sedimentos, y otras regiones terrestres y acuáticas. El fenantreno ha demostrado ser tóxico para diatomeas marinas, gasterópodos, mejillones, crustáceos y peces (Sutherland, 1991). En este trabajo se evaluaron las cinéticas de degradación del fenantreno utilizando a la cianobacteria *Fischerella sp.* en sistemas de fotobiorreactores.

Materiales y métodos

Sistema de fotobiorreacción: El proceso de biorreacción se llevó a cabo en matraces de 300 mL con volumen de operación de 150 mL, el fotoperiodo fue 12/12 con lámparas fluorescentes con intensidad de $100 \frac{\mu\text{mol} \cdot \text{fotón}}{\text{m}^2 \cdot \text{s}}$ y aireación constante. Se extrajo una muestra fresca no axénica de *Fischerella sp.*, mediante centrifugación a 5000 rpm por 10 minutos a 25 °C, el sobrenadante fue descartado. La pastilla celular fue resuspendida en 1 mL de medio BG-11. Se inoculó con 150 µL de muestra no axénica a cada matraz de 150 mL de medio BG-11. La experimentación se realizó por 5 días.

Elaboración de curvas de calibración para lectura de fenantreno: Empleando un espectrofotómetro de fluorescencia Lumina (Thermo Scientific) se construyó la curva de calibración para fenantreno. Se prepararon 50 mL de solución etanol-agua en proporción 1:1 para emplearlo de blanco (2 mL) y preparar distintas concentraciones de fenantreno (0 mg/L-60mg/L en intervalos de 5 mg/L). Se configuró el software para detectar parámetros de excitación a 292 nm y emisión a 363 nm.

Cuantificación de degradación de fenantreno: Las concentraciones utilizadas se especifican en la tabla 1.

Tabla 1. Concentraciones de fenantreno aplicado en cada uno de los tratamientos.

Muestra	Concentración [mg/L]
A ₁ , A ₂	1
B ₁ , B ₂	10
C ₁ , C ₂	100

En la toma de muestra, los matraces fueron homogenizados durante 15 minutos en agitación constante. Cada 24 horas se tomaron 25 µL de cada matraz, la muestra se agregó a 2 mL de solución etanol-agua. Las lecturas se realizaron por triplicado en el espectrofotómetro de fluorescencia Lumina con parámetros de excitación a 292 nm y emisión a 363 nm.

Resultados y Discusión

En la figura 1 se muestra la curva de calibración de concentración de fenantreno, el ajuste es de $R^2=0.99758$ y una ecuación de regresión lineal: $y = 874.94345 * x + 2953.9857$.

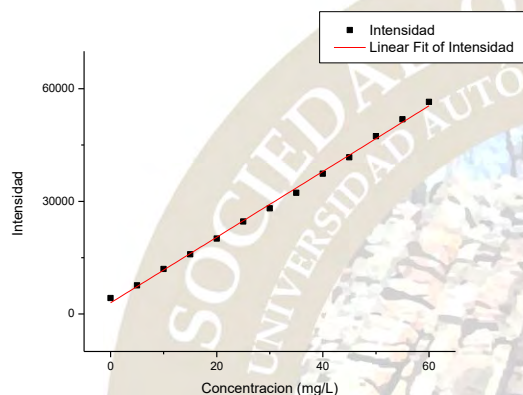


Figura 1. Curva de calibración para degradación de fenantreno.

Las lecturas promedio con base en las pruebas de biodegradación en contraste de concentraciones con el tiempo se muestran en tabla 2.

Tabla 2. Promedios y desviaciones estándar de concentraciones de fenantreno.

Concentración inicial (Phe)	1 mg·L ⁻¹			10 mg·L ⁻¹			100 mg·L ⁻¹		
	Concentración \bar{X} (mg/L)	% de remoción	Desv. Est.	Concentración \bar{X} (mg/L)	% de remoción	Desv. Est.	Concentración \bar{X} (mg/L)	% de remoción	Desv. Est.
T(d)									
0	0.95	100.0	±0.097	5.89	100.0	±0.884	70.80	100.0	±0.799
1	0.84	88.4	±0.071	0.79	13.4	±0.071	11.33	16.0	±6.758
2	0.48	50.4	±0.002	0.79	13.4	±0.139	11.72	16.6	±10.557
3	1.08	113.7	±0.332	1.62	27.5	±1.159	5.77	8.1	±1.336
4	0.66	69.5	±0.205	1.25	21.2	±0.169	2.02	2.9	±0.269

La tabla 2 muestra las concentraciones iniciales de fenantreno suministradas en los fotobiorreactores (1, 10 y 100 mg·L⁻¹) y el porcentaje de remoción de fenantreno calculado con base en $\% \text{ de remoción} = \frac{(\text{Concentración inicial experimental} - \text{Concentración mínima experimental})}{(\text{Concentración inicial experimental})}$. Los datos se muestran en la figura 2.

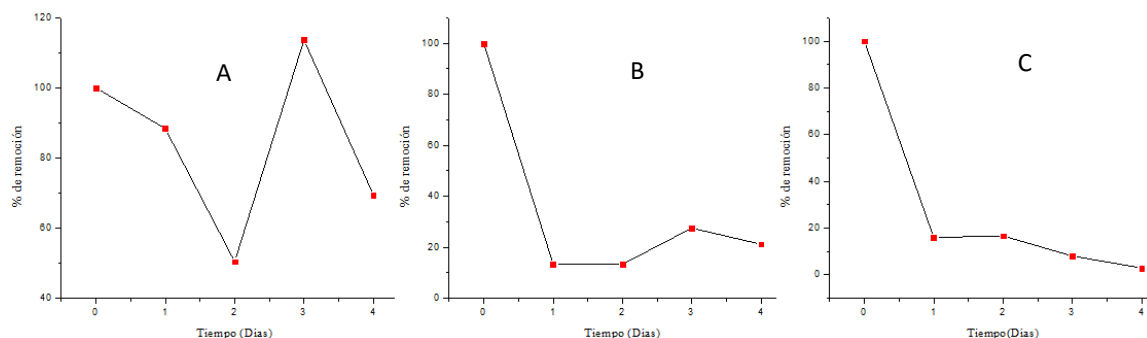


Figura 2. Comportamientos de degradación con base en los porcentajes de remoción de fenantreno en 5 días de experimentación de la tabla 2. (A) 1 mg·L⁻¹ de fenantreno. (B) 10 mg·L⁻¹ de fenantreno. (C) 100 mg·L⁻¹ de fenantreno.

En la figura 2-A se observa que al tercer y cuarto día se presenta una alta variabilidad, sin embargo, para los dos primeros días es apreciable el comportamiento de degradación. Esta variación se debe a que las lecturas se realizan en el punto más bajo de curva de calibración; por tanto, la variación de estas lecturas es mayor. El porcentaje de degradación es de 49.17%, sin embargo, la toma de lectura no es confiable por el error de la medición. En la figura 2-B se presenta un mayor contraste en la actividad de biodegradación, en la tabla 2 se observan menores error en las lecturas. La remoción de fenantreno es del 82.59% hasta los 5 días de operación. En la figura 2-C, también se observa un mayor contraste en la actividad de biodegradación, al tercer día se muestra una mayor degradación comparada con las otras dos pruebas. Los datos mostrados en la tabla 2 muestran una desviación estándar alta. La remoción observada en el cuarto y quinto día fue del 2.1 %. Los datos de biomasa no fueron cuantificados, sin embargo fue notable un crecimiento de densidad celular. La degradación total a esta concentración de hidrocarburo es del 98%. Se realiza un ajuste a los datos experimentales, donde el mejor ajuste es exponencial. Respecto a los datos a una concentración de 1 mg·L⁻¹, se obtiene el modelo $y = 79.63518 + (20.72531) * e^{\frac{-x}{0.49036}}$ con un ajuste de $R^2=0.74083$. En cuanto a la concentración de 10 mg·L⁻¹ de fenantreno, se obtiene el modelo $y = 25.93591 + (69.65905) * e^{\frac{-x}{0.02328}}$ con un ajuste de $R^2=0.86731$. Para la concentración de 100 mg·L⁻¹ de fenantreno, se obtiene el modelo $y = 4.09211 + (7.70953) * e^{\frac{-x}{0.16216}}$ con un ajuste de $R^2=0.97347$. Nuestros resultados con respaldo en los estudios realizados por Al-Hasan *et al.* (1998) que postulan que en condiciones no axénicas no está claro si las cianobacterias o las bacterias heterotróficas son las responsables directas de la biodegradación de los componentes del petróleo. Diversos estudios postulan que las cianobacterias tienen la capacidad de oxidar hidrocarburos. Por lo cual se sugiere el estudio de *Fischerella* sp. para evaluar actividades de biodegradación en condiciones no axénicas. Brusseau, M.L. (1998) menciona que algunos microorganismos pueden metabolizar hidrocarburos aromáticos como fuente de carbono, pero debido a la hidrofobicidad de estos compuestos, estos atraviesan muy lentamente la interfase líquida donde se encuentra la zona activa de los microorganismos

Conclusiones

A través de *Fischerella* sp. en medio BG-11 se apreciaron comportamientos de degradación de fenantreno. En concentraciones de 1 mg·L⁻¹ la degradación de fenantreno no pudo ser adecuadamente obtenida, sin embargo, a mayores concentraciones la degradación pudo ser mayormente apreciada. Se establecieron modelos para pronosticar la degradación de fenantreno a través de ajustes a datos experimentales. Se describe la capacidad degradadora de fenantreno por parte de la cianobacteria no axénica, siendo probablemente responsable de la degradación del fenantreno. Se sugiere que las concentraciones a analizar de fenantreno sean mayores de 10 mg·L⁻¹ en adelante.

Referencias bibliográficas

Al-Hasan, R.H., Al-Bader, D.A., Sorkhoh, N.A. y Radwan, S.S.(1998). Evidence for *n*-alkane consumption and oxidation by filamentous cyanobacteria from oil-contaminated coasts of the Arabian Gulf. *Mar Biol* 130: 521-527.

Brusseau, M.L. (1998). The impact of physical, chemical and biological factor on biodegradation: implication for in situ bioremediation. In *Biotechnology for soil remediation. Scientific bases and practical applications*. Milan, Italy: R. Serra, CIPA Srl. 81-98.

Galil, N., Rebhun, M. (1989). A comparison of RBC and activated sludge in biotreatment of wastewater from an integrated oil refinery, in: *Proc. 44th Ind.Waste Conf., Purdue Univ., Indiana*. 711-717.

I.A.R.C. (International Agency for Research on Cancer) (1983). In IARC (Ed.), *IARC Monographs on the Evaluation of the Carcinogenic Risk of Chemicals to Humans: Polynuclear Aromatic Compunds Part I*. IARC Press, Lyon, France.

Mohanty, G., Mukherji, S. (2007). Effect of an emulsifying surfactant on diesel degradation by cultures exhibiting inducible cell surface hydrophobicity, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 82: 1004–1011.

Sutherland, J.B., Selby, A.L., Freeman, J.P., Evans, F.E., Cerniglia, C.E.(1991). Metabolism of phenanthrene by *Phanerochaete chrysosporium*. *Applied and Environmental Microbiology*. 57(11):3310-3316.

Tyagi, R.D., Tran, F.T., Chowdhury, A.K.M.M. (1992). Performance of RBC coupled to a polyurethane foam to biodegrade petroleum refinery wastewater, *Environ. Pollut.* 76: 61–70.

Walker, J. D., Colwell, R.R, Petrakis, L. (1975) Degradation of petroleum by an alga, *Prototheca zopfii*, *Appl. Microb.* 30: 79–81.

Whitton, B. A. (1992). Diversity, ecology and taxonomy of the cyanobacteria. In N.H. Mann and N. G. Carr [Eds] *Photosynthetic Prokaryotes*. Plenum Press, New York, 1-51.

Whitton, B. A. y Hernández, I. (2000). *Phosphatases in the Environment*. Kluwer Academic Publishers, The Netherlands.

Yamaguchi, T., Ishida, M., Suzuki, T. (1999). Biodegradation of hydrocarbons by *Prototheca zopfii* in rotating biological contactors, *Process Biochem.* 35: 403–409.



2016
Pachuca, Hidalgo

51º Congreso Mexicano de Química
35º Congreso Nacional de Educación Química

EVALUACIÓN DEL CRECIMIENTO VEGETAL POR MEDIO DE LA HIDRÓLISIS DE LA UREA MEDIANTE *PROTEUS MIRABILIS* Y SU COMPARACIÓN CON OTRAS FUENTES DE NUTRIENTES

Erick Alan Barlandas-Quintana¹, Melissa Guzman Arriaga¹, Ana Karen Agustin Navarro¹, Irma Salgado-Escobar¹, Diana Guerra-Ramirez²

Nicolas Rogelio Eric Barlandas Rendón³, Sandra Quintana Ponce³

¹Escuela de Ciencias de la Vida, Departamento de Ingeniería en Biotecnología, Tecnológico de Monterrey, Campus Ciudad de México, Calle del Puente 222 Col. Ejidos de Huipulco, Tlalpan C.P. 14380, México D.F.

²Laboratorio de Productos Naturales, Área de Química, Departamento de Preparatoria Agrícola, Universidad Autónoma Chapingo, Apartado 74, Oficina de Correos Chapingo, Km 38.5 carretera México-Texcoco, Chapingo, México, C.P. 56230, México D. F.

³Unidad Académica de Ciencias Naturales, Universidad Autónoma de Guerrero, Avenida Universidad, Las Petaquillas, Guerrero.

Email: eabarlandas05@gmail.com

Resumen

Con la finalidad de buscar alternativas para la aceleración del crecimiento de ciertos tallos comestibles para la especie humana, en este trabajo se utilizaron tres fuentes distintas de nutrientes como fertilizantes para el desarrollo de *Coriandrum sativum*, *Spinacia oleracea* y *Apium graveolens*. Los tratamientos utilizados son hidrólisis de la urea en la orina por el agente microbiológico *Proteus mirabilis* para la producción de amoníaco, CO₂ y H₂O; el uso de ácido salicílico y el uso del fertilizante mexicano “Bio-Fertilizante, Nevado, K”. Se compararon características físicas a las seis semanas de realizar la siembra de las tres especies. Asimismo, se analizó el contenido de clorofila a, b y total según las fuentes de nutrientes utilizadas contra un cilantro comercial; en los que se obtuvieron valores estadísticamente iguales con base en la prueba de Tukey (p<0.05) entre el fertilizante “Nevado K” y la planta comercial. Así como valores estadísticamente iguales entre el grupo control, el grupo con la adición de ácido salicílico y el grupo expuesto a la hidrólisis de la urea por *Proteus mirabilis*. Por otro lado, al comparar las características físicas según las fuentes de nutrientes utilizadas se observó un crecimiento mayor del tallo en aquellas especies expuestas al amoníaco por la hidrólisis de urea.

Palabras clave: Tallo, Urea, Amoníaco, Clorofila, *Proteus mirabilis*

2016
Pachuca, Hidalgo

Introducción

Proteus Mirabilis, miembro habitual de la microflora del tracto digestivo, es capaz de producir grandes cantidades de ureasa, que escinde la urea en dióxido de carbono y amoníaco. Esta bacteria asegura conversiones del nitrógeno orgánico en un 90% (Pérez, et al., 2007).



Las plantas superiores poseen diferentes tejidos que integran la raíz, el tallo y las hojas. A medida que las células van alejándose hacia las partes altas del tallo, los tejidos alcanzan una diferenciación cada vez más precisa (Paniagua et al., 2007). Actualmente, existe un creciente interés por entender los procesos que componen el cambio climático global, así como por combatir la falta de alimento con la que se enfrentan algunas naciones en el mundo, siendo indirectamente ésta, la causa del 50% de muertes de menores de edad (OMS,2005). Este trabajo tiene como objetivo buscar alternativas para la aceleración del crecimiento de ciertos tallos comestibles para la especie humana, tales como *Coriandrum sativum*, *Spinacia oleracea* y *Apium graveolens*, utilizando al agente *Proteus mirabilis*, comparando contra el ácido salicílico y el fertilizante mexicano “Nevado K”. De igual manera, se busca evaluar el contenido de clorofila en *Coriandrum sativum* según la fuente de nutriente utilizada contra el cilantro comercializado en supermercados.

Materiales y Métodos

El medio de cultivo agar con eosina y azul de metileno -para el cultivo de *Proteus mirabilis*- y el medio de cultivo agar de MacConkey -como medio de cultivo indicador para enterobacterias- fueron adquiridos de DIBICO; el ácido salicílico de J. T. Baker. Un lector de microplacas equipado con el software de análisis de datos SkanIt (Thermo Scientific, Varioskan Flash),

fue usado para leer las placas de 96 pozos, incubadora (Innova 42, New Brunswick Scientific) y una centrífuga (Thermo Scientific, Heraeus Biofuge Primo).

Siembra y condiciones ambientales

Se seleccionaron tres especies de plantas (*Coriandrum sativum*, *Spinacia oleracea* y *Apium graveolens*), las cuales tenían como característica común la presencia de un tallo largo. Para el proceso experimental, se colocaron cuatro semilleros, en los cuales se sembraron las tres especies por triplicado; utilizando un total de nueve pozos por semillero. También, se seleccionaron tres suministros de nutrientes como fertilizantes; el fertilizante “Nevado K” adquirido en una tienda de fertilizantes, una disolución de ácido salicílico preparado a una concentración de 1×10^{-6} molar, y el amoníaco obtenido de la hidrólisis de urea en la orina por medio del microorganismo *Proteus mirabilis*. Se utilizó la tierra marca *Miracle-Gro* para todos los tratamientos, el cuál contiene un porcentaje en peso de 21% nitrógeno, 11% en fósforo y 16% en potasio. Tanto el ácido salicílico como el fertilizante “Nevado K” se roció una vez a la semana, mediante un aspersor, durante un periodo de seis semanas. Se controlaron las condiciones de luz, temperatura y cantidad de agua. Después de las seis semanas transcurridas, se extrajeron los cuerpos vegetales para comparar y registrar el tamaño total de la planta, tamaño de la raíz y del tallo, ancho y largo de las hojas, grosor del tallo y número de hojas.

Hidrólisis de urea

Para este tratamiento se utilizaron dos contenedores de vidrio para colocar la orina humana, los cuales tenían adaptadas mangueras de latex para el transporte de los gases CO_2 y NH_3 a las raíces, al ocurrir la hidrólisis de la urea. Para cada uno de ellos, se homogeneizó en un vortex 30 mL de orina con la bacteria *Proteus mirabilis* y posteriormente se mezclaban con 70 mL de orina. Este proceso se realizó dos veces por semana, en un periodo de seis semanas.

Análisis de clorofila

El contenido de clorofila se cuantificó mediante los fundamentos de Lichtenthaler (1987). Se realizó un análisis de clorofila que consistió en una extracción sólido-líquido con metanol al 90%. Dicho extracto se homogeneizó en un vortex por 10 minutos; se sonicó el extracto durante 15 minutos y se centrifugó durante 10 minutos a 1300 g. Una vez obtenido el sobrenadante se midió la concentración de clorofila por medio de un espectrofotómetro a una longitud de onda de 665 nm y 652 nm. Se compararon los resultados obtenidos con una planta comercial. Una vez obtenidos los resultados, se realizó el análisis de varianza (ANOVA), utilizando el paquete estadístico STATGRAPHICS Plus, se determinó la media y la desviación estándar para cada tratamiento con un nivel de significancia del 5%

Resultados y discusión

Una vez transcurridas las seis semanas a la siembra, se procedió a la limpieza y a la cuantificación de las características morfológicas de las plantas obtenidas. Se analizaron los promedios el tamaño total de la planta, tamaño de la raíz y del tallo, ancho y largo de las hojas, grosor del tallo y número de hojas para la comparación entre las distintas fuentes de nutrientes como fertilizantes. La relación entre el tratamiento y la especie utilizada se observa en las Figuras 1-3.

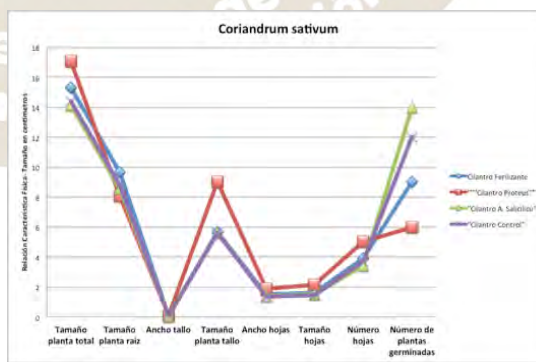
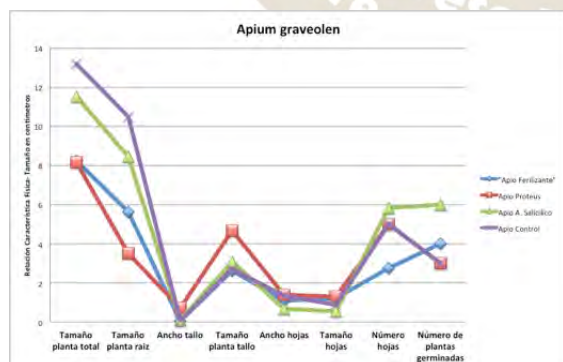


Figura 1. Relación características físicas- Tamaño en centímetros para la especie *Apium graveolens* a las seis semanas

Figura 2. Relación características físicas- Tamaño en centímetros para la especie *Coriandrum sativum* a las semanas.

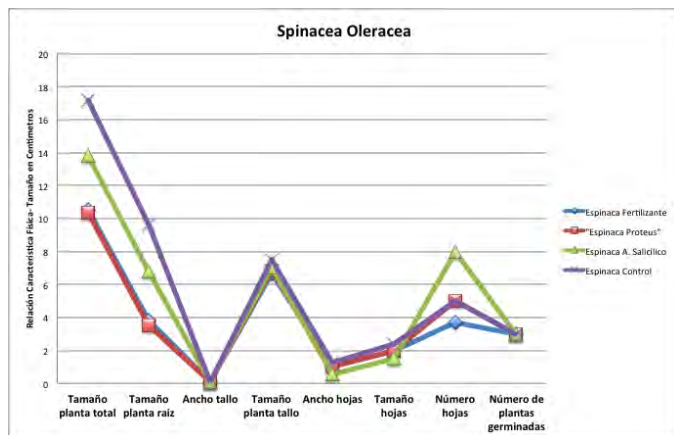


Figura 3. Relación características físicas- Tamaño en centímetros para la especie *Spinacia Oleracea* a las seis semanas.

En las Figuras 1 y 2 se observa un mayor aumento en el tamaño del tallo por parte del tratamiento con la hidrólisis de urea por *Proteus mirabilis*, con un tamaño superior por arriba de los dos centímetros. Al igual, se observa un menor tamaño en la raíz de las Figuras 1 y 3 con el mismo tratamiento propuesto por la hidrólisis de la urea, con una longitud aproximadamente de dos centímetros menor al tratamiento más cercano (Para el caso de la Figura 1 se compara con el grupo control, para el caso de la Figura 2 se compara con el tratamiento con ácido salicílico). Las especies expuestas al fertilizante mexicano “Nevado K” tienden a ser las plantas con un mayor tamaño total de la planta.

El fertilizante “Nevado K” contiene macro y micronutrientes que favorecieron la aceleración y diferenciación celular, lo que llevó a

las plantas a tener un mayor tamaño total en comparación a los otros tratamientos. Los micronutrientes contenidos son Calcio, Cloro, Zinc, Cobre, Molibdeno, Hierro, Boro. Estos participan en la regulación enzimática de los vegetales (Kirkby, 2008). Existieron diferencias no significables entre las especies y el tratamiento, tales como el ancho y largo de la hoja, el ancho del tallo o el número de plantas germinadas. Las plantas expuestas al amoníaco y CO₂ no suelen ser las plantas con un mayor tamaño total, sin embargo, se puede observar que la raíz tiende a ser mas pequeña, mientras que el tallo tiende a ser mayor en la mayoría de las especies. El efecto de este tratamiento hizo que los nutrientes llegaran directamente a las raíces, habiendo un mayor aprovechamiento de los sustratos, provocando así que la diferenciación celular no se enfoque en el crecimiento radicular, si no que pueda dirigirse en el desarrollo de otras estructuras de la planta. Se observa en las Figuras 1-3 un mayor tamaño de la raíz por parte del fertilizante mexicano “Nevado K”. El ácido salicílico inhibe el crecimiento de la raíz, al igual que la inducción de la floración, teniendo beneficios para el crecimiento vegetal. En el caso de la presente investigación y en virtud de las respuestas obtenidas a los tratamientos, se puede afirmar que aquellas plantas expuestas a los gases producidos por la hidrólisis de la urea en la orina tienden a llevar un crecimiento mas acelerado del tallo.

Medición y Comparación de Clorofilas

En los vegetales, se presentan dos tipos de clorofilas, la clorofila *a* en mayor proporción y la clorofila *b* como un pigmento accesorio (Lichtenthaler, 1987); siendo el contenido de clorofila *a* y *b* en el tratamiento con el fertilizante mexicano “Nevado K” aquel con un mayor valor, con un promedio de 37.56±0.74 mg 100 g⁻¹ de clorofila *a* y 28.56±0.30 mg 100 g⁻¹ de clorofila *b* sin diferencias significativas al comparar los valores con el cilantro comercial de acuerdo a la prueba de Tukey (p<0.05). El fertilizante “Nevado K” contiene en su composición Hierro, el cual es un constituyente para la formación de la clorofila, y Magnesio, que constituye el núcleo de la molécula de clorofila.

Tabla 1. Contenido de Clorofila medido de la especie *Coriandrum sativum* de los diferentes tratamientos de fertilizantes.

Fuente nutriente	Clorofila <i>a</i> (mg 100 g ⁻¹)	Clorofila <i>b</i> (mg 100 g ⁻¹)	Clorofila total (mg 100 g ⁻¹)
Planta comercial	41.62±1.02a	28.45±2.54a	70.07±4.67a
Fertilizante	37.56±0.74a	28.56±0.30a	66.12±1.29a
Planta "Proteus"	26.31±0.56b	21.06±0.69b	46.80±1.43b
Planta Ácido Salicílico	25.75±0.98b	20.80±0.62b	47.11±1.17b
Control	28.80±2.15b	20.27±0.73b	49.49±1.75b

Valores con la misma letra son estadísticamente iguales con base en la prueba de Tukey (p<0.05). Los datos son el promedio de tres repeticiones.

Conclusión

En este trabajo se utilizaron tres distintas fuentes de nutrientes como fertilizantes para comparar las características tanto físicas como el contenido de clorofila, una vez transcurridas seis semanas de crecimiento. Se observó entonces un mayor crecimiento en los tallos de *Apium graveolens* como de *Coriandrum sativum*, al igual que un menor tamaño en el sistema radicular de las especies de *Spinacia Oleracea* y *Apium graveolens*. Sobre el contenido de clorofila, el tratamiento con la hidrólisis de la urea se mantuvo con valores estadísticamente iguales con respecto al grupo control, demostrando que esta característica química no cambia con respecto a los vegetales libres de fertilizantes.

La orina, proveniente de la regulación de la composición sanguínea del cuerpo, posee sustratos que al ser aprovechados puede ser considerada como una fuente eficaz de nutrientes para la aceleración del crecimiento vegetal y la investigación biotecnológica.

Referencias

1. Kirkby, E., Romheld, V. (2008). Micronutrientes en la fisiología de las plantas: Funciones, Absorción y movilidad. International Plant Nutrition Institute . Vol. 68, 1-6.
2. Organización Mundial de la Salud (2005). Malnutrición en el 2015. Recuperado de <http://www.salud.gob.mx/unidades/cdi/nom/180ssa18.html>
3. Paniagua, R., Nistal, M., Sesma, P., Fraile B. (2007). Citología e Histología Animal y Vegetal. Madrid: McGrawHill
4. Pérez, A., Niño, Z., Hernandez, V., Hernandez, C. (2007). Uso de Enzimas de Tipo Ureasa en el Tratamiento de Aguas Residuales con Alto Contenido en Nitrógeno Orgánico. Scientific Electronic Library Online, Vol. 18(5), 41-48.
5. Lichtenthaler, H. K. (1987). Chlorophylls and carotenoids: Pigments of photosynthetic biomembranes. *Methods in Enzymology* Vol. 148, 350-382



2016
Pachuca, Hidalgo

51º Congreso Mexicano de Química
35º Congreso Nacional de Educación Química

INCUBADORA TIPO BIORREACTOR PARA EMBRIONES DE POLLO CON MATERIALES REUTILIZABLES Y DE BAJO COSTO

Francisco Antonio García Medina, Alberto Rios

Universidad del Valle de México; Campus Coyoacán Escuela de Ciencias de la Salud, Calzada De Tlalpan No. 3016 y 3058 Ex Hacienda Coapa, C.P. 04910, Coyoacán, DF.

Resumen

Se elaboró una incubadora-biorreactor la cual se puede adaptar a las necesidades requeridas de un futuro, ya que cuenta con características específicas como temperatura, pH, presión de gases, humedad y esterilidad.

Se realizaron prueba de esterilidad y sobrevivencia en la incubadora-biorreactor con un embrión de pollo utilizando un buffer de fosfatos salinos y un medio de cultivo celular RPMI 1640.

Introducción

Se ha estudiado que el cultivo de células eucariotas se puede desarrollar y mantener en biorreactores, los cuales son equipos donde ocurren procesos bioquímicos y biológicos en condiciones monitoreadas y controladas. Estas características hacen que las células encuentren en muchas ocasiones sus condiciones naturales de crecimiento y desarrollo [1].

El uso de biorreactores para cultivar células eucariontes en condiciones dinámicas beneficia varios procesos como el intercambio de masa, la transferencia de nutrientes, producción de metabolitos, entre otros [2].

El diseño de los biorreactores es una tarea de ingeniería relativamente compleja y difícil. Los microorganismos o células son capaces de realizar su función deseada con gran eficiencia bajo condiciones óptimas [3]

Las condiciones ambientales de un biorreactor tales como flujo de gases (oxígeno, nitrógeno, dióxido de carbono, etc.), temperatura, pH, oxígeno disuelto y velocidad de agitación o circulación, deben ser cuidadosamente monitoreadas y controladas. La misma propagación celular (fenómeno conocido en inglés como *Fouling*) puede afectar la esterilidad y eficiencia del biorreactor, especialmente en los intercambiadores de calor. Para evitar esto, el biorreactor debe ser fácil de limpiar y con acabados lo más sanitario.

Discusión de resultados.

Para realizar el esquema de la incubadora-biorreactor se enfocó en características específicas como temperatura, pH, presión de gases, humedad y esterilidad. El material con el cual se construyó la incubadora-biorreactor es acrílico debido a que soporta temperaturas mayores a 60°C, es económico y puede adaptarse a las necesidades requeridas de un futuro. También se contempló un cierre hermético, para generar un ambiente con esterilidad. En la puerta se implementaron bisagras para que, esta pueda abrir y cerrar con facilidad, además de que se les colocó un poco de cinta espuma o doble cara para poder realizar el cierre hermético.

La placa de aluminio en la parte inferior de la incubadora-biorreactor generara una temperatura adecuada y homogénea. El tubo de ensaye con 5 mL de agua evita que el agar se deshidratará proporcionando la humedad adecuada al agar. El termómetro colocado dentro de la incubadora-biorreactor permite visualizar la temperatura sin necesidad de abrir y perder esterilidad. El gas generado por la bomba de pesas que proporcionaba O₂ y el reactor de CO₂, fueron regulando por el método de prueba y error por periodos de 12 hrs.

Por otro lado, se utilizó una manguera de un calibre mayor a las demás (1.5cm de diámetro), la cual permitió con eficiencia la salida de los gases. Al tener las condiciones de la incubadora-biorreactor estables se realizó la prueba con un embrión de pollo y buffer de fosfatos salinos, en el cual se observó que no había contaminación ni presentaba degradación de tejido (necrosis) (prueba que duro 12 horas), afirmando que el biorreactor mantenía la temperatura, humedad y esterilidad en buenas condiciones y lo más importante que el embrión estuvo intacto.

Finalmente, se realizó la última prueba con otro embrión de pollo y el medio de cultivo celular RPMI 1640 (Roswell Park Memorial Institute Medium) donde se observó que el embrión de pollo dentro de la incubadora-biorreactor mantuvo una coloración rosada y un poco brillante. Además de que el tiempo observado con estas características fue por 3 días.

Diseño del biorreactor (primer prototipo)

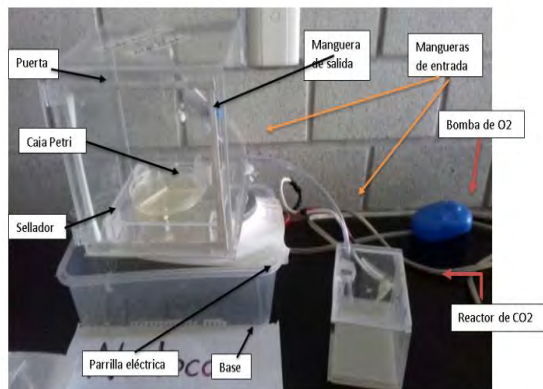


Fig. 1 Incubadora-biorreactor en pruebas de funcionamiento y esterilidad

Fig. 2 Embrión de pollo sometido en la incubadora-biorreactor



Materiales y métodos

Se realizó un esquema para identificar los factores que debe que

contener un biorreactor e incubadora. Posteriormente se construyó el biorreactor-incubadora con acrílico transparente, con las dimensiones de 20 x 20 x 20 cm. En la parte interior del biorreactor-incubadora se colocó una base de acrílico transparente para soportar una caja Petri. La puerta fue de acrílico con bisagras, alrededor de la puerta se le colocó cinta espuma (doble cara) con la finalidad de obtener un cierre hermético. Se realizaron 3 orificios en la parte trasera a los cuales se les colocaron mangueras de plástico, dos de 0.5 cm (entrada de gases) y una de 1.5cm (salida de gases) de diámetro. Para la administración de CO₂ se construyó un contenedor de acrílico de 10 x 15 cm en donde se colocaron cantidades de levadura y azúcar para la producción de este gas, sellándolo con cinta espuma (doble cara).

Finalmente, el biorreactor-incubadora con la puerta de acrílico, las mangueras y la base, se colocó sobre una resistencia de una plancha, para proporcionar calor a las muestras.

Las pruebas para corroborar el funcionamiento del biorreactor-incubadora son: Esterilidad, donde se limpió con alcohol y cloro sometiendo diferentes cajas Petri abiertas con agar Mac Conkey y TSA. Temperatura óptima, se colocó una placa de aluminio en la parte inferior de la incubadora-biorreactor y con el modulador de temperatura de la plancha se reguló el calor emitido, hasta obtener 37°C. Se colocó un tubo de ensayo con 5 ml de agua en el interior para la humedad de los agares.

Para la producción de CO₂ durante 3 días se utilizaron 3 gramos de levadura, 9 gramos de azúcar y 300 ml de agua, mezclándose 10 segundos dentro del contenedor de acrílico externo elaborado y para la producción de O₂ se utilizó una bomba de burbujas para peces, regulándola para la producción de burbujas cada dos segundos.

Se realizaron 2 pruebas con embriones de pollo; para sacar el embrión del pollo se rompió una parte del cascarón y con unas pinzas quirúrgicas se extrajo el corazón y el embrión en un medio estéril, colocando el primer embrión en una solución buffer de fosfatos salinos (PBS). El segundo embrión de pollo se colocó en medio RPMI 1640. Se introdujeron los embriones a la incubadora-biorreactor estéril y funcionando con las condiciones durante 3 días consecutivos.

Conclusiones

El diseño y la fabricación con materiales de bajo costo de la incubadora tipo biorreactor para el mantenimiento de embriones de pollo, cumplió con las características requeridas para mantener el embrión en condiciones adecuadas de temperatura, pH, CO₂ y O₂, lográndose a distintas pruebas realizadas he identificando los errores, realizando las modificaciones pertinentes para un mejor funcionamiento de este.

Bibliografía

1. Reinhardt Acuña. (2012). Cómo fabricar un biorreactor artesanal para la macropropagación de brotes organogénicos de tejidos vegetales... Con componentes de catálogo. *Tecnología en Marcha*, 17, 92-94. 1/06/216, De *Tecnología en Marcha* Base de datos.
2. Nathaly Cárdenas Beltrán. (2013). Cultivo en biorreactores de células eucariotas superiores (humanas). *Microbiología industrial*, 2, 6-9. 12/06/2016, de pontificia universidad javeriana facultad de ciencias .
3. Tao Wang. (2013). Diseño biorreactor de tendón / ligamento *Ingeniería. Ingeniería de tejidos. Parte B, Comentarios*, 2, 5-6. 12/06/2016, De NCBI.

EFFECTOS DEL OZONO Y OTROS AGENTES EN LA DESINFECCIÓN, POLIFENOLES Y ACTIVIDAD ANTIOXIDANTE DE FRESAS Y CILANTRO

Salgado, E.I.¹, Suárez, L.Y.¹, Mancera, U.M.¹, Manuell, B.R.¹, Guerra, R.D.², López, Y.A.², Reyes, T.B.²

¹ Escuela de Ciencias de la Vida, Departamento de Ingeniería en Biotecnología, Tecnológico de Monterrey, Campus Ciudad de México, Calle del Puente 222 Col. Ejidotes de Huipulco, Tlalpan C.P. 14380, México D.F.

² Laboratorio de Productos Naturales, Área de Química, Departamento de Preparatoria Agrícola, Universidad Autónoma Chapingo, Apartado 74, Oficina de Correos Chapingo, Km 38.5 carretera México-Texcoco, Chapingo, México, C.P. 56230, México D. F.

isalgado@itesm.mx

Resumen

La fresa y el cilantro por su aroma, sabor, propiedades medicinales y antioxidantes son alimentos consumidos frecuentemente en México, es por esto que es importante desinfectarlos para evitar problemas a la salud. En este trabajo se evaluó la eliminación de microorganismos, contenido de fenoles y capacidad antioxidante total en fresas y cilantro utilizando ozono producido mediante electrólisis ($7.75 \times 10^{-7} \text{ mol min}^{-1}$) y comparándolo contra tres tratamientos de desinfección comerciales. Los tres tratamientos comerciales fueron un generador de ozono doméstico ($6.25 \times 10^{-5} \text{ mol min}^{-1}$), un desinfectante a base de dióxido de cloro al 10% y uno a base de plata ionizada al 0.082%. Posterior a los tratamientos de desinfección se hizo un conteo de unidades formadoras de colonias (UFC) para determinar la eficacia en la eliminación de microorganismos. El contenido de fenoles fue determinado siguiendo la metodología de Folin-Ciocalteu y la capacidad antioxidante total por dos métodos: FRAP y ABTS en extractos metanólicos al 80%. Los resultados obtenidos en base húmeda de fenoles totales equivalentes al ácido gálico (EAG) se encuentran en el intervalo de 1.75 a 0.81 mg EAG g⁻¹, y la capacidad antioxidante equivalente al Trolox (ET) están entre 12.97 y 2.59 $\mu\text{mol ET g}^{-1}$ aplicando el método ABTS, 4.94 y 1.85 $\mu\text{mol ET g}^{-1}$ utilizando el método FRAP. Tanto en el contenido de fenoles como en la capacidad antioxidante total se obtuvieron valores estadísticamente iguales ($p < 0.05$). En el caso del cilantro, no existe una diferencia estadísticamente significativa entre los distintos tratamientos de desinfección en los resultados del conteo de UFC. Por otra parte, en las fresas, para los tratamientos de ozono producido por electrólisis y plata ionizada no existe una diferencia estadísticamente significativa, al igual que entre el dióxido de cloro y el ozonizador. Estos dos últimos resultaron ser 19% más efectivos en la eliminación de microorganismos que los primeros dos. Estos resultados sugieren que el ozono producido por el electrolisis resulta ser efectivo para desinfectar cilantro y fresas y no afecta sus propiedades nutricionales.

Introducción

La importancia de un alto consumo de frutas y verduras para la salud, en la prevención de algunas deficiencias de micro nutrientes y en especial de enfermedades crónicas no transmisibles, ha sido documentado extensamente en años recientes. Sin embargo, se ha incrementado el brote de enfermedades asociado al consumo de frutas y vegetales. Durante su cosecha y postcosecha se contaminan con diversos microorganismos. Esto ha promovido el uso de desinfectantes en el tratamiento, eliminación de los microorganismos patógenos y conservación de diversos productos alimenticios (Gil et al. 2015). Actualmente se utilizan diversos métodos de desinfección, siendo las soluciones desinfectantes a base de plata ionizada y solución de dióxido de cloro de los más comunes. Recientemente se ha estudiado la posibilidad de utilizar ozono como una alternativa natural para la desinfección de diversas frutas y verduras. Sin embargo, ha emergido preocupación de la modificación de los compuestos polifenólicos contenidos en los tejidos de las frutas y de los vegetales por los desinfectantes utilizados, debido al beneficio que estos presentan a la salud humana (Kubola et al. 2011). Debido a su forma de cultivo, estas preocupaciones son particularmente relevantes en fresas y cilantro. El propósito de este trabajo es evaluar en fresas y cilantro, debido a su alto consumo, el efecto del ozono generado en un aparato doméstico y mediante una reacción electrolítica además de otras disoluciones desinfectantes comerciales de uso común (dióxido de cloro y plata ionizada) en la eliminación de microorganismos, el contenido de polifenoles y la capacidad antioxidante total.

Materiales y métodos

El reactivo de Folin-Ciocalteu, el ácido gálico (GA), el carbonato de sodio anhidro, el ácido 6-hidroxi-2,5,7,8-tetrametilcromano-2-carboxílico (Trolox), el 2,4,6 tripiridil-s triazina (TPTZ), ácido 2,2'-azino-bis-3-etilbenzotiazolin-6-sulfónico (ABTS) persulfato de potasio, el ácido acético glacial, el acetato de sodio trihidratado, el ácido clorhídrico, el ácido sulfúrico, metanol, y el cloruro férrico hexahidratado fueron adquiridos de Sigma Aldrich. La plata ionizada al 0.082% y la solución de dióxido de cloro al 10% fueron adquiridas en un supermercado. El agar bacteriológico y caldo nutritivo fueron adquiridos de Dibico y Bioxon, respectivamente. Así mismo, se utilizaron electrodos de plomo y grafito para el funcionamiento de la celda. Un lector de microplacas (Biotek Instruments Inc., Winooski, VT, USA). El generador de ozono doméstico (Biozon). Un contador de colonias (Bantex) y una fuente de poder de 0-25 V (Alginet)

Producción de ozono por electrólisis

El ozono se obtuvo en el laboratorio por electrólisis siguiendo la metodología de Ibañez G. J. (2005) con algunas modificaciones.

Tratamientos de desinfección

Se realizaron 4 tratamientos de desinfección contra un grupo control. Los tratamientos fueron un desinfectante de plata ionizada al 0.082%, una solución de dióxido de cloro al 10%, un generador de ozono doméstico (GOD) con un flujo de $6.25 \times 10^{-5} \text{ mol min}^{-1}$ y ozono producido electrolíticamente (OPE) con un flujo de $7.75 \times 10^{-7} \text{ mol min}^{-1}$. En el caso de los primeros tres tratamientos se siguieron las instrucciones de desinfección recomendadas por los fabricantes para desinfectar 70g de fresas y 5g de cilantro en 200ml de agua estéril, mientras que el ozono producido electrolíticamente se utilizó durante 3 minutos. Posteriormente, se inocularon por triplicado 800 μl y 500 μl de fresas y cilantro respectivamente de cada método de desinfección en agar bacteriológico para incubarlos 24 hrs. Finalmente, se hizo un conteo de unidades formadoras de colonias (UFC) en cada muestra para determinar la eliminación de microorganismos.

Preparación de extractos para determinar contenido de fenoles y capacidad antioxidante total

La fresa (70 g) y el cilantro (5g) fueron primero desinfectados en 200 mL de agua utilizando los cuatro tratamientos. Posteriormente la fresa (2.5g) se mezcló con 25 mL de metanol al 80% y se acidificó con HCl al 10% hasta un pH de 3. Esta mezcla se agitó en vórtex (1000 rpm, 3min), se sonicó (15 min) y se agitó en una incubadora (150 rpm, 30 min, 30°C). Finalmente se centrifugó a 3000 rpm, se filtró y el sobrenadante se aforó a 25 mL. La extracción del cilantro procedió de la misma manera. El proceso de extracción para cada muestra fue por triplicado.

Cuantificación de fenoles totales

La cuantificación de fenoles totales fue realizada por el método de Folin-Ciocalteu acondicionando al método descrito por Cicco et al. (2009).

Evaluación de la actividad antioxidante

La evaluación de la capacidad antioxidante se realizó mediante el método de FRAP (poder antioxidante reductor del hierro) siguiendo la metodología de Benzie et al. (1996) y, el método ABTS (ácido 2,2'-azinobis-3-etil benzotiazolin-6-sulfónico) de acuerdo a la metodología de Re et al. (1999) con algunas modificaciones en ambos métodos. Los resultados se expresaron como μmol equivalentes al Trolox por gramo de muestra en base húmeda ($\mu\text{mol Trolox g}^{-1} \text{ bh}$).

Resultados y discusión

Contenido de polifenoles y capacidad antioxidante total

En la tabla 1 se muestran los resultados del contenido de fenoles totales de las fresas (1.75 ± 0.15 a 1.54 ± 0.16) y cilantro (0.972 ± 0.17 a 0.930 ± 0.18) que fueron tratadas con ozono generado a mediana escala, ozonizador doméstico y con dióxido de cloro resultaron ligeramente mayor que al tratarse con el desinfectante a base de plata ionizada (1.51 ± 0.13 fresa, 0.812 ± 0.09 cilantro). Sin embargo, al comparar los valores contra las fresas y cilantro sin desinfectar (1.76 ± 0.23 fresa, 1.10 ± 0.16 cilantro) no se encontraron diferencias significativas de acuerdo a la prueba de Tukey ($p < 0.05$). Esto concuerda con lo reportado por Restuccia et al. (2014) y Beltrán et al. (2005) en alcachofa y lechuga, respectivamente.

Tabla 1. Determinación de fenoles totales (FT) y Capacidad antioxidante total (FRAP) y (ABTS) en fresa y cilantro

Tratamiento	FT(mg EAGg ⁻¹) _{bh}		ABTS ($\mu\text{mol Trolox g}^{-1}$) _{bh}		FRAP($\mu\text{mol Trolox g}^{-1}$) _{bh}	
	Fresa	Cilantro	Fresa	Cilantro	Fresa	Cilantro

Control	1.76±0.23a	1.10±0.16a	12.9±1.13a	4.55±1.43a	4.94±0.12a	2.98±0.56a
GOD	1.58±0.18a	0.972±0.17a	10.9±1.04a	3.61±0.24a	4.67±0.69a	2.35±0.37a
OPE	1.75±0.15a	0.834±0.10a	12.2±1.42a	2.59±0.31a	4.43±0.56a	2.14±0.32a
Dióxido de cloro	1.54±0.16a	0.930±0.18a	11.9±0.68a	3.67±0.86a	4.52±0.07a	2.62±0.59a
Plata ionizada	1.51±0.13a	0.812±0.09a	10.6±0.78a	3.48±0.89 a	4.00±0.34a	1.85±0.33a

Valores con la misma letra son estadísticamente iguales con base en la prueba de Tukey ($p < 0.05$). Los datos son el promedio de tres repeticiones. bh (Base húmeda).

Al comparar los valores de capacidad antioxidante de ABTS y FRAP, el tratamiento de desinfección a base de plata ionizada resultó ligeramente menor en relación a los otros tratamientos. Esto puede deberse a que el ozono y dióxido de cloro evitan la producción de radicales libres, principalmente hidroxilos (Pérez, 2012). Sin embargo como podemos apreciar en la Tabla 1, tanto para fresas como para cilantro, tampoco existió diferencia significativa ($p < 0.05$) entre los tratamientos de desinfección (plata ionizada, dióxido de cloro, OPE, GOD) con el tratamiento sin desinfectar (control). Esto puede atribuirse al alto contenido de fenoles totales y a otras sustancias antioxidantes como vitamina C en fresa y en cilantro que origina que no se vea afectada su capacidad antioxidante frente al tratamiento de los diversos desinfectantes (Chitravathi et al. 2015).

Para el conteo de UFC en el caso del cilantro, no existe una diferencia estadísticamente significativa ($p < 0.05$) entre los distintos tratamientos de desinfección, en donde el control presentó, en promedio, 2125 UFC, el desinfectante a base de plata coloidal 502 UFC, el dióxido de cloro 399 UFC, el GOD 418 UFC y el OPE 784 UFC. Por otra parte, en las fresas, para los tratamientos de OPE y plata ionizada no existe una diferencia estadísticamente significativa ($p < 0.05$), al igual que entre el dióxido de cloro y el ozonizador. Estos dos últimos resultaron ser 19% más efectivos en la eliminación de microorganismos que los primeros dos. Para las fresas el control presentó, en promedio, 240 UFC, el desinfectante a base de plata coloidal 89 UFC, el dióxido de cloro 43 UFC, el GOD 53 UFC y el OPE 95 UFC. Por lo tanto, en los resultados del conteo de UFC el ozono producido por el electrolisis resulta ser efectivo para desinfectar tanto la fresa como el cilantro, a pesar de que el flujo del OPE es 80.65 veces menor que el del GOD.

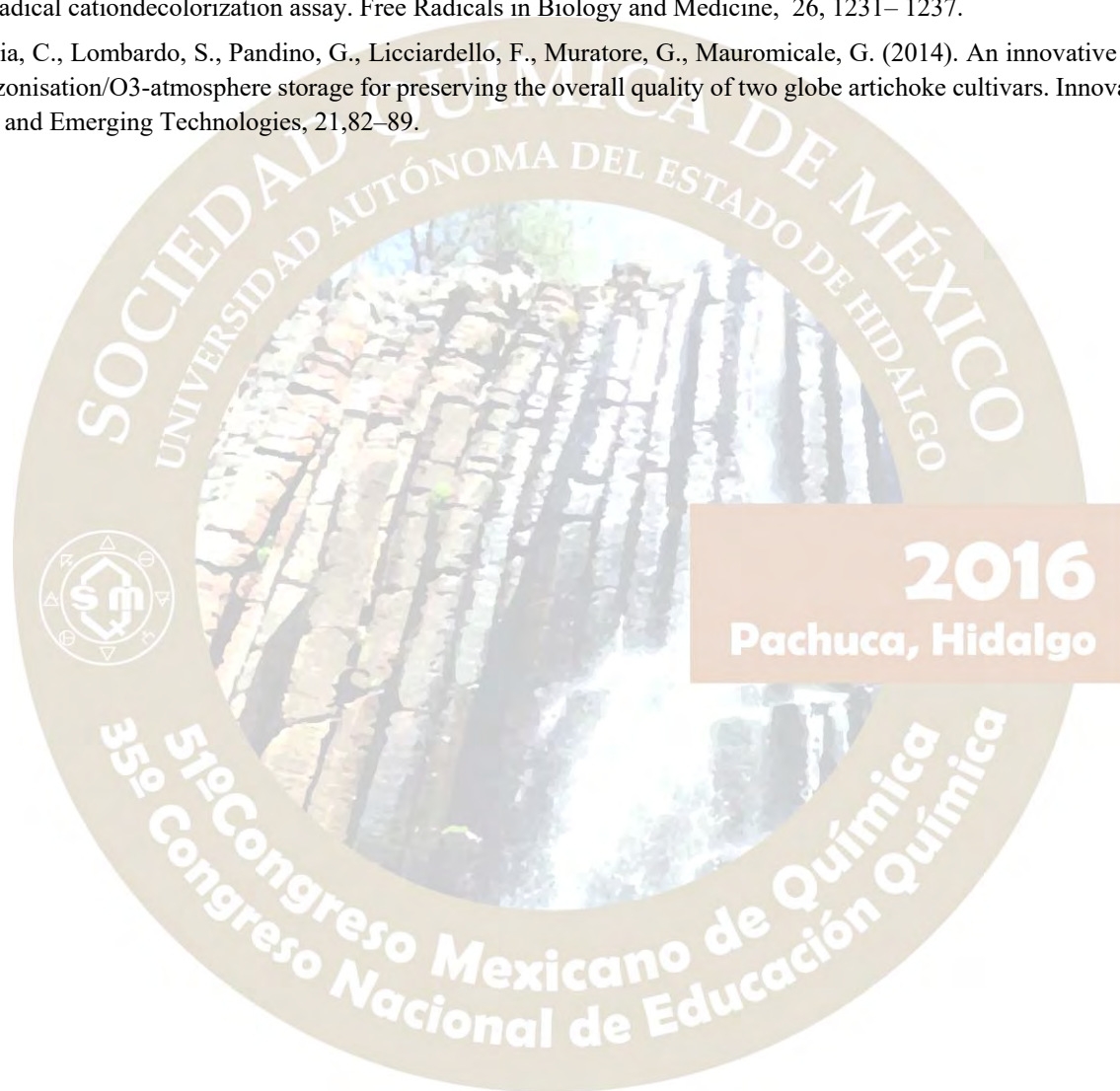
Conclusiones

En conclusión, los tratamientos de desinfección no afectan la calidad nutricional de las fresas y cilantro debido a que su contenido de polifenoles y capacidad antioxidante no difiere significativamente con los resultados obtenidos en el control. Además, se puede considerar que el ozono producido de manera electrolítica es un buen desinfectante debido a que los resultados del conteo de UFC no fueron significativamente diferentes al compararlos con los desinfectantes comerciales. Actualmente el uso del ozono como desinfectante no es común por lo que sería conveniente fomentar su uso ya que conserva las propiedades de los alimentos y no deja residuos.

Bibliografía

- Beltrán, D., Selma, M. V., Marín, A., Gil, M. I. (2005). Ozonated water extends the shelf life of fresh-cut lettuce. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 53, 5654–5663.
- Benzie, I., Strain, J. (1996). The ferric reducing ability of plasma (FRAP) as a measure of “antioxidant power”: the FRAP assay. *Analytical Biochemistry*, 239, 70–76.
- Cicco, N., Lanorte, M., Paraggio, M., Viggiano, M., Lattanzio, V. (2009). A reproducible, rapid and inexpensive Folin–Ciocalteu micro-method in determining phenolics of plant methanol extracts. *Microchem J*, 91, 107–110.
- Chitravathi, K., Chauhan, O. P., Raju, P. S., Madhukar, N. (2015). Efficacy of Aqueous Ozone and Chlorine in Combination with Passive Modified Atmosphere Packaging on the Postharvest Shelf-Life Extension of Green Chillies (*Capsicum annum* L.). *Food Bioprocess Technol*, 8, 1386–1392.
- Gil, M. I., Selma, M. V., Suslow, T., Jacxsens, L., Uyttendaele, M., & Allende, A. (2015). Pre- and post-harvest preventive measures and intervention strategies to control microbial food safety hazards of fresh leafy vegetables. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 21, 453–468.

- Ibañez, G. J., Mayen-Mondragón R., Morán-Morán, M. T., Alatorre-Ordaz, A., Mattson, B., Eskestrand, S. (2005). Laboratory Experiments on the Electrochemical Remediation of the Environment: Microscale Production of Ozone. *Journal of Chemical Education*, 82 (10), 1546-1548.
- Kubola, J., Siriamornpun, S. (2011). Food Chem Phytochemicals and antioxidant activity of different fruit fractions (peel, pulp, aril and seed) of Thai gac (*Momordica cochinchinensis* Spreng). *Food Chemistry*, 127, 1138-1145.
- Pérez, A. (2012). Aplicaciones del ozono en la industria alimentaria. Centro Nacional de Ciencia y Tecnología de Alimentos. Universidad de Costa Rica. San José, Costa Rica.
- Re, R., Pellegrini, N., Proteggente, A., Pannala, A., Yang, M., Rice-Evans, C. (1999). Antioxidant activity applying an improved ABTS radical cation decolorization assay. *Free Radicals in Biology and Medicine*, 26, 1231– 1237.
- Restuccia, C., Lombardo, S., Pandino, G., Licciardello, F., Muratore, G., Mauromicale, G. (2014). An innovative combined water ozonisation/O₃-atmosphere storage for preserving the overall quality of two globe artichoke cultivars. *Innovative Food Science and Emerging Technologies*, 21, 82–89.



PRODUCCIÓN DE UN BIOPOLÍMERO EXTRACELULAR OBTENIDO POR LA FERMENTACIÓN DE *CANDIDA FAMATA*

¹ Ruíz-Duran Raúl, ³Espinosa-Raya Judith, ²Velasco Bejarano Benjamín, ¹Vázquez Martínez Ana Laura, ^{*1}Gómez Pliego Raquel.

¹Departamento de Ciencias Biológicas, ²Departamento de Ciencias Químicas, Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán-Universidad Nacional Autónoma de México, Campo No. 1. Av. 1 de mayo, Sta. María Las Torres, Cuautitlán Izcalli, Estado d México. C.P. 5474; ³Laboratorios de Farmacología Conductual, Sección de Estudios de Posgrado e Investigación, Escuela Superior de Medicina, Instituto

Politécnico Nacional, Plan de San Luis y Díaz Mirón s/n, CP.11340, Ciudad de México.

*ragopli@yahoo.com.mx

Resumen

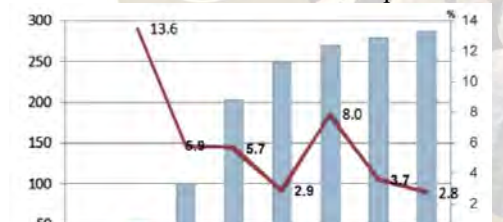
En el presente trabajo se aisló, purificó e identificó a *Candida famata*, de la cual existen reportes que indican que es un hongo unicelular productor de biopolímeros extracelulares. una vez aislada se creció en medios de cultivo líquidos de dextrosa papa (PDA) con diferentes concentraciones de glucosa (40, 30 y 20 g/L), los resultados indicaron que en el medio cuya concentración de fué 20 g glucosa/L se produjo el rendimiento mas alto (Y_g de biopolímero producido /g sustrato consumido). También se realizó una primera aproximación a la caracterización física y química del biopolímero producido.

1. Introducción

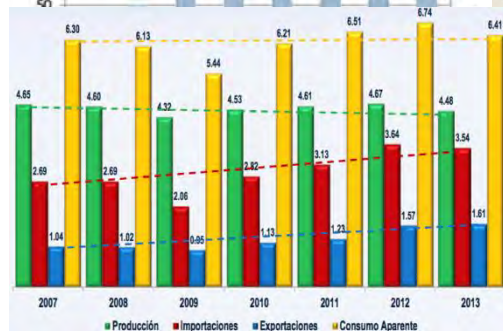
Los plásticos son **sustancias químicas** sintéticas, denominadas **polímeros**, son derivados del petróleo (plásticos a base de aceite mineral) tienen cualidades altamente versátiles de ligereza, robustez, durabilidad y resistencia a la degradación, convirtiéndose en materiales valiosos para la vida moderna. Tienen una amplia gama de aplicaciones, médicas e industriales en la construcción, las comunicaciones, el transporte, el almacenamiento, en forma de envases desechables, engranajes, muebles, marcos de maquinaria y accesorios para mejorar la calidad y el confort en la vida¹

La versatilidad del plástico permite su incorporación a cualquier proceso productivo o producto final, razón por la cual es innegable que en la actualidad el mercado de los productos plásticos tiene un lugar sobresaliente en la economía mundial, Existen reportes que indican que anualmente se producen alrededor de 100 millones de toneladas de materiales plásticos en todo el mundo² (**Figura 1**). Mientras que en Mexico la producción y consumo de plasticos va en aumento³ (**Figura 2**).

Gráfica 1. Producción mundial de plástico de 1950-2012 (millones de toneladas y tasas de crecimiento)



Fuente: *Plastics Europe*, Plásticos. Situación en 2012, Bélgica



Gráfica 2. Producción, importación, exportación y consumo aparente del plástico en México

Fuente: INAPAC AC, Asociación Nacional de la Industria del Plástico

Los desechos plásticos no son susceptibles de ser degradados por la naturaleza, por lo que los métodos utilizados para su eliminación son un reto en los vertederos; las tasas de degradación son tremendamente lentos, la incineración genera subproductos tóxicos y productos caros, el reciclaje se puede hacer con algunos polimeros pero es un proceso que lleva tiempo y causa alteración en las propiedades de los materiales de plástico. En el caso del poliestireno (unicel) son tan económicos que reciclarlo no resulta rentable, otra desventaja es la clasificación de la amplia gama de material plástico de desecho es muy difícil, y además, la presencia de aditivos tales como revestimientos, cargas y pigmentos limita el uso del material reciclado⁴.

Debido al gran impacto ambiental causado por los materiales plásticos de desecho derivados del petróleo y la creciente preocupación por el incremento del precio de este hidrocarburo y sus derivados, el presente trabajo se centra en la producción de polímeros biodegradables obtenidos a partir de microorganismos aislados del medio ambiente, los cuales han adquirido un gran interés en el área industrial y de investigación; a pesar de que los costos de fabricación hoy en día son todavía demasiado alto para competir con los polímeros convencionales obtenidos a partir del petróleo. La búsqueda de sustitutos de los plásticos tradicionales, sin duda desempeñará un papel importante para los investigadores que tratan de reemplazar los polímeros convencionales derivados del petróleo por biopolímeros de fácil degradación ambiental, con una gran versatilidad y con características novedosas.

2. Objetivo

Aislar, purificar e identificar a *Candida famata* de ambientes naturales, obtener las condiciones óptimas de crecimiento y producción de biopolímeros en medio PDA a diferentes concentraciones de sustrato, realizar pruebas fisicoquímicas para la caracterización del biopolímero.

3. Metodología

3.1. Aislamiento e identificación de microorganismos productores de biopolímeros

El microorganismo utilizado en este experimento fue aislado de granos de trigo, los cuales se molieron en un mortero en condiciones de esterilidad, se pesaron 10 g de trigo molido y se diluyeron con 90 mL de solución salina fisiológica estéril (SSFE), en una botella de dilución, se agitó y se dejó en reposo durante 15 minutos. En tres cajas Petri con agar dextrosa papa (PDA) se colocó 0.1 mL de la dilución y se sembró masivamente. Las cajas se incubaron a 30 ± 0.5 °C, durante una semana, y al término de ese periodo se seleccionaron las colonias potenciales que poseían el aspecto característico de la morfología colonial de *C. famata*. A las colonias aisladas se les realizaron pruebas bioquímicas primarias y secundarias, para confirmar la identidad de la levadura utilizando el sistema VITEK-2 de BIOMÉRIEUX, con la tarjeta YBC, por sus siglas en inglés Yeast Biochemical Card. VITEK 2 es un sistema que utiliza tarjetas con reactivos colorimétricos, las que son inoculadas con la suspensión de un cultivo puro microbiano y el perfil de desarrollo es interpretado de forma automática⁶.

3.2. Producción del biopolímero

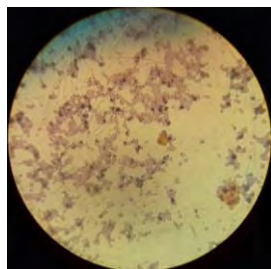
Este se llevó a cabo en un cultivo por lote en matraces de 250 mL, con 100 mL de tres diferentes medios de cultivos A, B y C con la siguiente composición: *Medio A.* 30 g/l de glucosa, infusión papa 2.0 g/L. *Medio B.* 20 g/l de glucosa, infusión papa 2.0 g/L. *Medio C.* 10 g/l de glucosa, infusión papa 2.0 g/L, el cual fue llevado a pH 6.0 ± 0.2 . Los matraces fueron inoculados con un volumen de preinóculo del 10 % e incubados a 30 ± 0.5 °C durante 3 semanas, al término del mismo el matraz fue esterilizado a 115 lb/in^2 durante 15 minutos, decantado para recuperar el biopolímero y el biopolímero fue secado a temperatura ambiente.

3.3. Pruebas de solubilidad y de punto de fusión

Las pruebas de solubilidad se realizaron con disolventes marca Aldrich y se determinó el punto de fusión en un equipo marca Scorpion scientific, modelo A50360.

4. Resultados y Discusión

En la **Figura 3**. Se muestra la morfología microscópica de *Candida famata* crecida en agar dextrosa papa (PDA), por excelencia el medio usado para el crecimiento e identificación de hongos unicelulares y pluricelulares, En la **Tabla 1** se presentan las pruebas bioquímicas realizadas para la identificación del género y especie de la levadura en estudio



microscópica de *C. famata* crecida en agar PDA.

Figura 3.
Morfología

Tabla 1. Pruebas bioquímicas utilizadas para la identificación de la levadura *Candida famata*, por el sistema VITEK-2, con la tarjeta YBC.

LysA	-	IMLTa	+	LeuA	+	ARG	+	ERYa	-	GENa	+
TyrA	-	BNAG	-	ARBa	+	AMYa	-	dGALa	+	dMALa	+
dGLUa	+	LACa	-	MAdGa	+	dCELA	+	GGT	-	ISBEa	+
dRAFa	+	NAGA 1	-	dMNEa	+	dMEL A	-	dMLZa	+	AGLU	+
IRHAa	-	XLTa	+	dSORa	+	SACa	+	URE	-	ESC	-
dTURa	+	dTREa	+	NOGa	-	IARaA	+	dGATa	+	GRTas	+
IGLTa	+	dXYLa	+	LATa	-	ACEa	+	CITa	+		
IPROa	+	2KGa	+	NAGa	+	dGNTa	+	GLYLa	+		

En las **Figuras 4 y 5** se muestra la producción del biopolímero, el medio de cultivo B fué en el que se obtuvo el rendimiento mayor y el punto de fusión fué de 190 °C.



Figura 4. Producción de biopolímero en caldo PDA, incubado a 30±0.5 °C, durante 3 semanas.

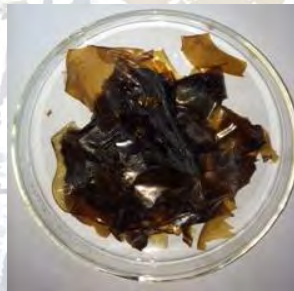


Figura 5. Biopolímero recuperado

Tabla 2.-Pruebas de solubilidad del biopolímero.

Observaciones	Disolvente							
	Hexano	Acetato de etilo	Etanol	Agua	Acetonitrilo	Cloroformo	Acetona	Tetrahidro Furano
Soluble								
Parcialmente soluble			X					
Insoluble	X	X		X	X	X	X	X

5. Conclusiones

5.1. Se aisló, purificó e identificó la levadura *C. famata*.

5.2. Se probaron tres diferentes medios de cultivo para la producción del biopolímero

5.3. Se obtuvo, se recuperó y purificó el biopolímero extracelular producido por *C. famata* y se realizaron pruebas de solubilidad a diferentes disolventes y se determinó el punto de fusión.

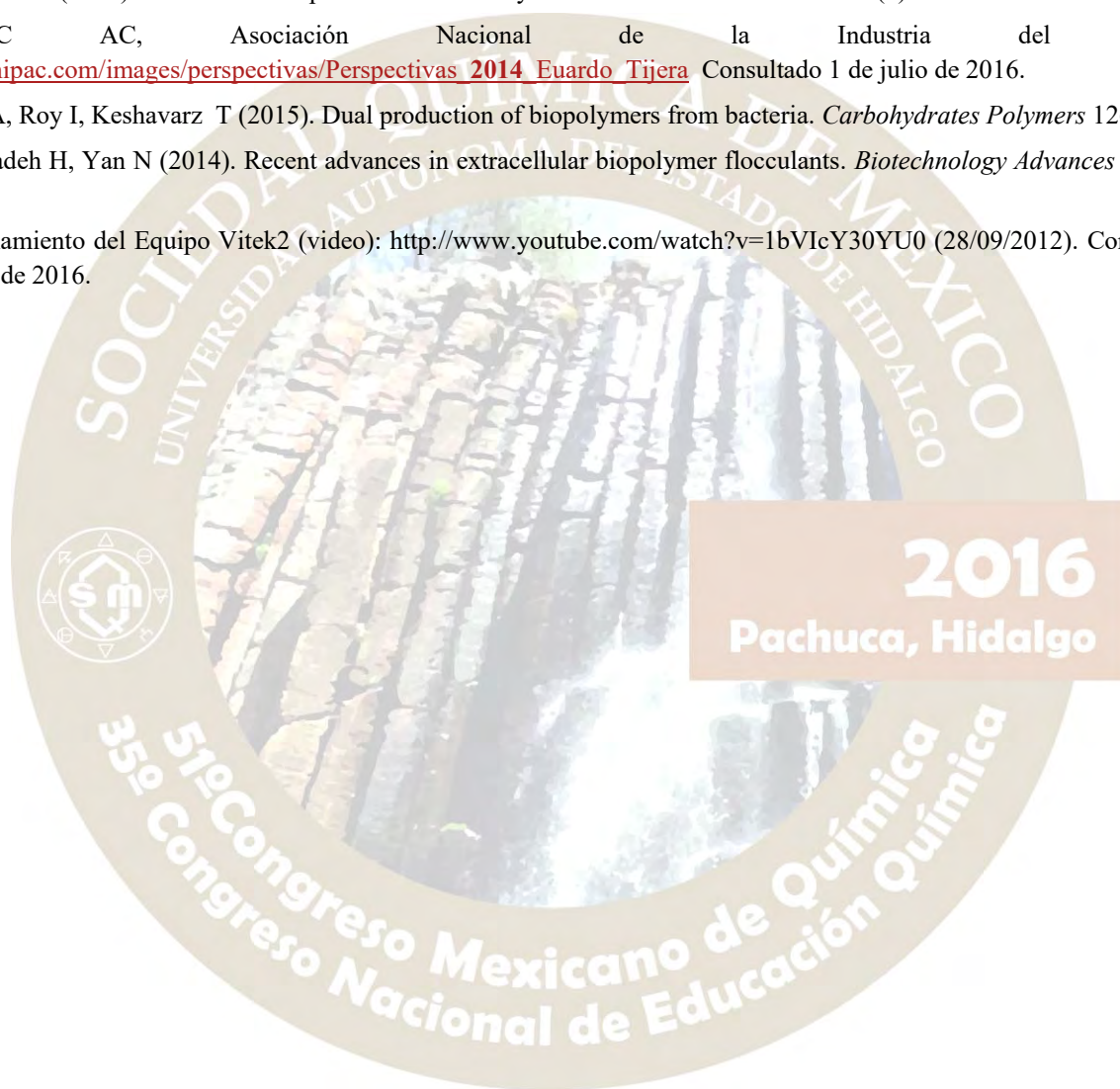
Perspectivas. Se continuaran realizando investigaciones para mejorar la economía del proceso de producción, mediante la utilización de sustratos de bajo costo, uso de materias primas agrícolas, subproductos industriales, aceites vegetales y desechos de aguas residuales, lo cual resulta un proceso muy atractivo ya el proceso de producción será amigable con el medio ambiente.

Agradecimientos.

Esta investigación fue realizada en el **Laboratorio de Microbiología Industrial**, L502-Anexo, de la **Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán-UNAM**.

6. Referencias Bibliográficas

1. Anjum A, ZuberM, Zia KM, Noreen A, Anjum MN, Tabasum S (2016). Microbial production of polyhydroxyalkanoates (PHAs) and its copolymers: A review of recent advancements. *Int J Biol Macromol.* 89, 161-174.
2. Góngora PJP (2014) La Industria del plástico en México y el mundo. *Comercio Exterio.* 64(5): 6-9.
3. INAPAC AC, Asociación Nacional de la Industria del Plástico, [www.anipac.com/images/perspectivas/Perspectivas 2014 Euado Tijera](http://www.anipac.com/images/perspectivas/Perspectivas_2014_Euado_Tijera) Consultado 1 de julio de 2016.
4. Sukan A, Roy I, Keshavarz T (2015). Dual production of biopolymers from bacteria. *Carbohydrates Polymers* 126,47-51.
5. Salehizadeh H, Yan N (2014). Recent advances in extracellular biopolymer flocculants. *Biotechnology Advances* 32, 1506–1522.
6. Funcionamiento del Equipo Vitek2 (video): <http://www.youtube.com/watch?v=1bVIcY30YU0> (28/09/2012). Consultado 1 de julio de 2016.



DEGRADACIÓN DE POLIESTIRENO A PARTIR DE UN CONSORCIO MICROBIANO AISLADO DEL INTESTINO DE LA LARVA DEL ESCARABAJO *TENEBRIO MOLITOR*

¹Rosas Mejía Luis Andres, ²Velasco Bejarano Benjamín, ²Vargas-Rodríguez Yolanda Marina, ²Vargas-Rodríguez Guadalupe Iveth, ¹Vázquez Martínez Ana Laura, *¹Gómez Pliego Raquel.

¹Departamento de Ciencias Biológicas, ²Departamento de Ciencias Químicas, Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán-Universidad Nacional Autónoma de México, Campo No. 1. Av. 1 de mayo, Sta. María Las Torres, Cuautitlán Izcalli, Estado d México. C.P. 54740

*ragopli@yahoo.com.mx

Resumen

El polietireno también conocido como unigel es considerado uno de los materiales más contaminantes y resistentes a la biodegradación, no se descompone ni se integra a la naturaleza por lo que la contaminación generada por el desecho de dicho polímero se ha convertido en un problema de suma importancia ambiental, por lo que la búsqueda de métodos de degradación del poliestireno que mitiguen el impacto ambiental cobran suma importancia.

En el presente trabajo se aislaron purificaron e identificaron consorcios microbianos presentes en la flora intestinal de la larva *Tenebrio molitor*, capaces de utilizar como fuente de carbono el poliestireno y despolimerizarlo. Una vez aislados e identificados se realizaron cultivos por lote utilizando como fuente de carbono el unigel a diferentes concentraciones y con una relación C/N alta, así mismo se probaron diferentes temperaturas de crecimiento microbiano, esto con el proposito de obtener el mejores condiciones a las cuales la biodegradación del poliestireno sea la más eficiente.

1. Introducción

El unigel se define como un material plástico rígido, fabricado a partir del moldeo del poliestireno expandible o de uno de sus copolímeros; presenta una estructura cerrada y rellena de aire conocida como espuma plástica. Es ampliamente usado en diferentes industrias, en la construcción como aislante térmico y acústico, en la fabricación de empaques de artículos electrónicos, para elaborar diversos tipos de envases desechables para empaquetar alimentos (vasos, platos, charolas, etc.)¹. Debido a su bajo costo tiene una gran demanda comercial por lo que está lejos de ser desplazado por algún otro material alternativo, convirtiéndose en un producto de "usar y tirar" debido a que sus costos de producción son relativamente bajos. El reciclaje de este material no resulta rentable convirtiéndose en un gran contaminante cuya basura es un problema de suma importancia ambiental, no tan solo a nivel nacional sino mundial (**Gráfica 1**). Datos estadísticos indican que en México se generan alrededor de 350 mil toneladas al año de basura de unigel de las cuales menos del 1% se recicla (**Gráfica 2**) y el resto tarda miles de años en degradarse²⁻³. De ahí la importancia y la necesidad de proponer métodos de reciclaje, degradación o biodegradación de este tipo de materiales.



Gráfica 1



Gráfica 2

Reportes recientes indican que la larva del escarabajo *Tenebrio molitor* (**Figura 1 y 2**), posee la habilidad de alimentarse de unigel⁴⁻⁷, por lo que el objetivo de este trabajo fue aislar un consorcio microbiano del aparato digestivo de estas larvas y evaluar su capacidad de degradación del unigel al utilizarlo como fuente de carbono en diferentes medios de cultivo y en diferentes condiciones de crecimiento.



Figura 1

Figura 2

Figura 3

2. Objetivo

Aislar, purificar e identificar consorcios microbianos presentes en la flora intestinal de la larva *Tenebrio molitor* y evaluar su capacidad de utilizar como fuente de carbono el poliestireno y despolimerizarlo en medios de cultivos por lote a diferentes relaciones C/N y condiciones de cultivo variables.

3. Metodología

Larvas de *T. molitor* se sanitizaron con etanol se molieron en condiciones de esterilidad y se diluyeron en solución salina fisiológica estéril (SSFE), se sembraron en cajas de petri con agar nutritivo (AN) y posteriormente se colocó una película fina capa de unisel, las cuales fueron obtenidas mediante una mezcla de disolventes ((Figura 3), las cajas se incubaron a 30 °C durante 5 días, al término de este tiempo se aislo un consorcio microbiano formado por tres microorganismos diferentes, una vez aislado con este consorcio se preparó un preinóculo en agar nutritivo líquido el cual fue usado al 10% para inocular sistemas de fermentación por lote, el unisel fue usado como fuente de carbono a una concentración de 2 g/L y diferentes sales minerales, los medios de cultivo se mantuvieron en condiciones anaerobias a diferentes temperaturas: ambiente, 30 y 37 °C, durante cinco semanas. Al término de este tiempo se cuantifico la cantidad de biomasa producida (técnica de filtración através de membrana) y la cantidad de unisel consumido a las cuatro y cinco semanas de cultivo, estos resultados fueron usados para calcular el rendimiento: gramos de biomasa producida por gramo de unisel consumido $Y_{x/s}$.

4. Resultados y análisis de resultados

En las Figuras 5, 6 y 7 se presentan tres diferentes morfologías macroscópicas, las cuales de acuerdo a pruebas bioquímicas primarias y secundarias realizadas los géneros identificados fueron: *Pseudomonas sp*, *Rodhococcus sp* y *Exiguobacterium sp*, datos de la literatura indican que *Exiguobacterium sp*, es el responsable de despolimerizar al poliestireno, mientras que el género *Pseudomonas* existe una gran cantidad de reportes de su uso en procesos de biorremediación. El purificar las tres colonias por separado no fue posible ya que mueren lo cual indica que se trata de asociaciones microbianas (simbiosis).



Figura 5



Figura 6



Figura 7

Figura 5, 6 y 7. Morfología colonial de los tres generos de microorganismos aislados e identificados, *Pseudomonas sp*, *Rodhococcus sp* y *Exiguobacterium sp*

En relación a la fermentación del unisel a diferentes temperaturas ambiente, 30 y 37 °C, esta se realizó durante cinco semanas, a lo largo de este tiempo se observó que el sistema que fue incubado a 30 °C presento mayor turbidez en el medio lo cual es

un factor indicativo de crecimiento microbiano y del uso del poliestireno como fuente de carbono de los microorganismos presentes.

5. Conclusiones

Se logró aislar un consorcio microbiano capaz de utilizar el unicelel como fuente de carbono, así como estandarizar las condiciones de crecimiento de los microorganismos y los medios de cultivo en los cuales existe una mayor degradación del unicelel

El hecho de que los microorganismos aislados sean capaces de utilizar al unicelel como fuente de carbono abre una posibilidad para desarrollar un nuevo método de biodegradación el cual puede resultar sustentable y permitir disminuir la contaminación generada por este material. En investigaciones futuras se espera probar diferentes medios de cultivo y diferentes condiciones de crecimiento con el propósito de encontrar el óptimo en el cual exista una mejor despolimerización del poliestireno a su monómero más simple (estireno), así como, diferentes se realicen modificaciones genéticas al consorcio microbiano que favorezcan un mayor consumo del poliestireno en un tiempo menor.

Agradecimientos.

Esta investigación fue realizada en el **Laboratorio de Microbiología Industrial**, L502-Anexo, de la **Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán-UNAM**.

6. Referencias bibliográficas

1. Ate N, Ahmed S, Ali MI, Ahmad B, Robson G (2010). Isolation and identification of polystyrene biodegrading bacteria from soil. *Afr J Microbiol Res* (14): 1537-1541.
2. Cerón-Ortiz AN, Peña-Hernández JNY, Peña-Hernández, D, Ángeles-Monroy MA, J.A. León-Escamilla. Ensayo preliminar del manejo del cultivo de *Tenebrio molitor* como un posible ingrediente alternativo en dietas balanceadas para organismos acuáticos www.dgecytm.sep.gob.mx/work/.../AC_04_Ana%20Nallely%20Ceron%20Ortiz. Fecha de consulta 1 de julio 2016.
3. Mor R, Sivan A (2008). Biofilm formation and partial biodegradation of polystyrene by the actinomycete *Rhodococcus ruber*. *Biodegradation*. 19, 851–858.
4. Velasco A, Alonso S, García JL, Perera J, Díaz E (1998). Genetic and functional analysis of the styrene catabolic cluster of *Pseudomonas* sp. strain Y2. *J Bacteriol*. 180 (5):1063–1071.
5. Yan L, Y Ch Liu, Zhong LW (2016). Asymmetric bioepoxidation catalyzed with the styrene monooxygenase from *Pseudomonas* sp. LQ26. *Bioresour. Bioprocess*. 3:10 DOI 10.1186/s40643-016-0087-7.
6. Yu Y, Jun Y, Wei-Min W, Jiao Z, Yiling S, Longcheng Gao, Ruifu Yang, and Lei Jiang. Biodegradation and Mineralization of Polystyrene by Plastic-Eating Mealworms: Part 2. Role of Gut Microorganisms. *Environ. Sci. Technol*. 2015, 49, 12087–12093.
7. Yu Yang, Jun Yang, Wei-Min Wu, Jiao Zhao, Yiling Song, Longcheng Gao, Ruifu Yang, and Lei Jiang. Biodegradation and Mineralization of Polystyrene by Plastic-Eating Mealworms: Part 1. Chemical and Physical Characterization and Isotopic Tests. *Environ. Sci. Technol*. 2015, 49, 12080–12086.

CATÁLISIS (CATL)

EFFECTO DE LA IMPREGNACIÓN CON QUELANTES SOBRE LA ACTIVIDAD EN LA HIDRODESULFURACIÓN DE DIBENZOTIOFENO CON CATALIZADORES NiW/MGO-TIO₂

Victoria Ávalos Ballester¹, Guadalupe Valeria Córdova Valdez¹, Alida Elizabeth Cruz Pérez¹, Jorge Noé Díaz de León Hernández²

¹ División Académica de Ingeniería y Arquitectura, Universidad Juárez Autónoma de Tabasco, Carretera Cunduacán-Jalpa de Méndez Km 1. C.P. 86690

² Universidad Nacional Autónoma de México, Centro de Nanociencias y Nanotecnología Carretera Tijuana-Ensenada Km 107 C.P 22800

Email: victoria_avalos04@hotmail.com

RESUMEN

Se sintetizaron catalizadores NiW/MgO-TiO₂ por el método de llenado de poro a pH ácido y básico empleando EDTA y ácido cítrico como agentes quelantes, posteriormente se evaluaron en la reacción de hidrodesulfuración (HDS) de dibenzotiofeno (DBT). La actividad de los catalizadores impregnados con ácido cítrico fue mejor que la obtenida con sus homólogos impregnados con EDTA, esto puede deberse a que éste favorece la interacción Ni – soporte y evita la disponibilidad del Ni para la formación de las fases activas NiWS y como consecuencia disminuye su actividad en la HDS de DBT.

INTRODUCCIÓN

A nivel mundial, el contenido promedio de azufre en el crudo oscila entre 100 y 33 000 ppm. La necesidad de eliminar el azufre del crudo procesado se debe a que durante su combustión, el azufre se transforma en bióxido de azufre (SO₂) y éste se libera a la atmósfera donde tiene efectos tóxicos y de deterioro para el ambiente. El proceso en el cual se reduce la cantidad de azufre en los combustibles es la hidrodesulfuración (HDS), en la cual se emplean catalizadores Co-Mo/Al₂O₃ ó Ni-Mo/Al₂O₃. Hoy en día, el reto es el desarrollo de una nueva generación de catalizadores altamente eficientes para la eliminación del dibenzotiofeno y sus derivados alquilados, los cuales no son removidos en una HDS convencional [1]. Sobre esta base, en este trabajo se sintetizaron catalizadores NiW/MgO-TiO₂ impregnados con agentes quelantes como EDTA y ácido cítrico, los cuales se evaluaron en la reacción de hidrodesulfuración de dibenzotiofeno (DBT).

EXPERIMENTACIÓN

Los soportes de MgO-TiO₂ se sintetizaron por el método sol-gel con concentración de 25% mol de TiO₂, utilizando como precursores etóxido de magnesio C₄H₁₀MgO₂ e isopropóxido de titanio C₁₂H₂₈O₄Ti. Los sólidos obtenidos se secaron a 120°C y se calcinaron a 550°C. Su caracterización se llevó a cabo por medio de fisisorción de N₂ y potencial-□. El soporte MgO-TiO₂ se impregnó por el método de llenado de poro con una solución acuosa de sales precursoras de metatungstato de amonio (MTA) H₂₆N₆O₄₀W₁₂*H₂O y nitrato de níquel Ni(NO₃)₂*6H₂O. Con un contenido de 20% p/p de WO₃ y una relación molar Ni/(Ni+W)=0.3. Los catalizadores se impregnaron a pH natural (≈3.0) y básico (9.0). Se usaron agentes quelantes como el ácido etildiaminotetraacético (EDTA) C₁₀H₁₄N₂Na₂O₈*2H₂O y ácido cítrico HOC(COOH)(CH₂COOH)₂*H₂O con una relación molar 1:1 con respecto al WO₃. Los sólidos obtenidos se secaron a 120°C. Su caracterización fisicoquímica se llevó a cabo por medio de espectroscopía de reflectancia difusa Uv-Vis (ERD UV-Vis) y microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM). La evaluación catalítica se realizó en un reactor tipo Parr por lotes con una T=300 °C y P=30 bar, con una solución de 500 ppm de azufre contenido en dibenzotiofeno disuelto en hexadecano. Se tomaron muestras cada hora durante 8 horas de reacción, éstas fueron analizadas por cromatografía de gases. La nomenclatura que se empleará para identificar a los catalizadores analizados en este trabajo se presenta en la tabla 1.

Tabla 1. Nomenclatura de los catalizadores

Catalizador	Agente quelante	pH impregnación	Catalizador	Agente quelante	pH impregnación
NiW	-	5.0	Ni-W-EDTA	EDTA	3.0
Ni-W-Ac	Ácido cítrico	3.0	Ni-W-EDTA-p9	EDTA	9.0
Ni-W-Ac-p9	Ácido cítrico	9.0			

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

De acuerdo con los resultados obtenidos por fisisorción de N₂ y potencial -□, el soporte MgO-TiO₂ presentó pH neto superficial de 6.9, A_{BET} = 99 m²/g y una isoterma de adsorción tipo IV, de acuerdo a la clasificación de la IUPAC, lo cual indica que los sólidos son mesoporosos y muestran una histéresis del tipo H1 que se refiere a sólidos conformados por poros en forma de canales cilíndricos uniformes [2].

La figura 1 muestra los espectros obtenidos por EDR-UV-Vis. En ellos se puede observar que en los catalizadores impregnados con EDTA predominan los complejos $[Ni^{2+}4O^{2-}]$ con geometría tetraédrica, los cuales se identifican con una banda de absorción intensa alrededor de 620 nm [3,4]. Por otro lado, en el catalizador libre de agentes quelantes, así como en los impregnados con ácido cítrico se observa una banda alrededor de 680 nm, la cual se asocia con la presencia de la especie $[Ni^{2+}6O^{2-}]$ con geometría local octaédrica [3,4]. Sin embargo, la banda a 785 nm es característica de la interacción Ni-soporte, por lo cual se esperaría que la actividad en la HDS de DBT sea menor en los catalizadores impregnados con EDTA, por lo cual sólo los catalizadores impregnados con ácido cítrico se analizaron en fase sulfuro por medio de HRTEM.

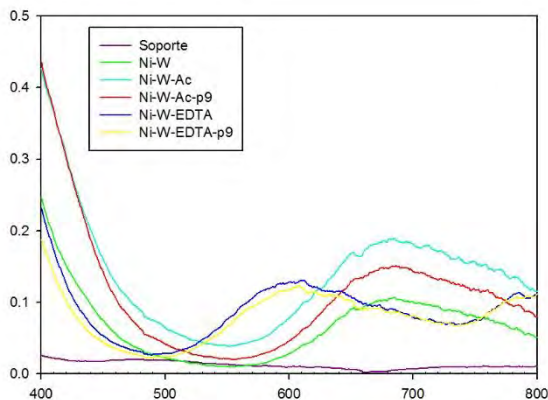


Figura 1. Espectros UV-Vis-Ni del soporte y los catalizadores.

Con la finalidad de evaluar el efecto de los agentes quelantes sobre la formación y distribución de las laminillas características de las fases activas WS_2 , los catalizadores sulfurados se analizaron por HRTEM obteniendo los resultados que se muestran en la tabla 2. Los sólidos Ni-W y Ni-W-Ac presentaron el mismo número de apilamientos (N), sin embargo, la longitud promedio de las laminillas (L) en el Ni-W fue menor, por lo que éste mostró la mayor fracción de átomos de W (f_W), esto quiere decir que en su superficie se encuentran la mayor cantidad de sitios catalíticamente activos para la reacción de HDS de DBT [4].

Tabla 2. Longitud promedio (L), número de apilamiento(N) y fracción de átomos de W (f_W) de los catalizadores en fase sulfuro

Catalizador	L	N	f_W
Ni-W-Ac-p9	9	1.0	0.1
Ni-W-Ac	6	1.2	0.2
Ni-W	9	1.2	0.1

Los datos obtenidos de la evaluación catalítica se muestran en la tabla 3, donde se aprecian la velocidad y la selectividad de la reacción. De acuerdo con los resultados, el catalizador impregnado sin agentes quelantes presentó mayor actividad catalítica que sus homólogos impregnados con agentes quelantes. Por otra parte, los datos muestran que la actividad se favorece con el pH de impregnación básico, independientemente del agente quelante que se emplee. La vía de reacción favorecida por los catalizadores fue por desulfuración directa.

Tabla 3. Velocidades de reacción en la HDS de DBT

Catalizador	r^0_{DSD} [$10^{-8} molDBTg^{-1}s^{-1}$]	r^0_{HID} [$10^{-8} molDBTg^{-1}s^{-1}$]	r [$10^{-8} molDBTg^{-1}s^{-1}$]
Ni-W	20.61	2.87	29.8
Ni-W-Ac	14.28	2.00	15.2
Ni-W-Ac-p9	6.23	1.46	6.8
Ni-W-EDTA	12.89	2.10	16.7
Ni-W-EDTA-p9	7.59	1.00	9.12

CONCLUSIONES

La impregnación de agentes quelantes disminuye la actividad de la HDS de DBT. Sin embargo, el uso de ácido cítrico permite obtener una mejor actividad catalítica que la que se obtiene con la impregnación con EDTA, esto puede deberse a que la interacción Ni – soporte se favorece con el uso de EDTA y evita que el Ni se encuentre disponible para la formación de las fases activas NiWS, lo cual disminuye considerablemente su actividad en la HDS de DBT.

BIBLIOGRAFÍA

1. A.Stanislaus, A.Marafi, M.Rana. Catal.Today 153, 2010, 6.
2. G. Leofanti, M. Podovan, G. Tozzola, B. Venturelli. Catal. Today 41, 1998, 207.
3. F. Iova, A.Trutia, Opt.Mater. 13, 2000, 455.
4. A.E. Cruz-Perez, A. Guevara-Lara, J.P. Morales-Ceron, A. Alvarez-Hernandez, J.A. De los Reyes-Heredia, L. Massin, C. Geantet, M. Vrinat, Catal. Today 172, 2011, 203.
5. X.L. Yang, W.L. Dai, R. Gao, K. Fan, J. Catal. 249, 2007, 278.



OXIDACIÓN SELECTIVA DE GLICEROL A DIHIDROXIACETONA CATALIZADA POR HIERRO

Aline Aketzali Sánchez Morales¹, Itzel Guerrero Ríos¹,

¹ Laboratorio de Catálisis, Materiales Avanzados y Nanotecnología, Facultad de Química UNAM, Av. Universidad 3000, Coyoacán, C.P. 04510, Ciudad de México, México., itzelgr@unam.mx

Resumen

Para la realización de la oxidación selectiva del glicerol a dihidroxiacetona (DHA) se recurrió a la catálisis homogénea, empleando como precursores catalíticos a los complejos formados por los ligantes Bis(2-piridinilmetil)amina (BPA), Tris(2-piridinilmetil)amina (TPA) y el 1,1'(2,6 piridin)bis(1-fenil)imina (BIP), y la sal de triflato de hierro, utilizando como oxidante al peróxido de hidrógeno H₂O₂. Para este trabajo se sintetizó el ligante BIP y la actividad catalítica se estudió por medio de RMN ¹H y por cromatografía de gases, dando como resultado sistemas altamente selectivos hacia la formación de DHA.

Introducción

En la actualidad, los combustibles y la mayoría de los productos químicos básicos se producen a partir de derivados fósiles no renovables, como el carbón, el petróleo y el gas natural, lo que impacta negativamente en la economía global y la sociedad, así como también, contribuyen al aumento de contaminantes atmosféricos [1]. En este sentido, la búsqueda de recursos alternativos y el desarrollo de nuevos procesos amigables con el ambiente para la producción de productos de química fina y combustibles se vuelven esenciales. Como alternativa se emplea la biomasa como materia prima para la obtención de biodiesel y de productos de química fina [2]. Así bien, la creciente demanda mundial de biodiesel ha dado lugar a un aumento en la oferta del glicerol, producido en el proceso de transformación de biomasa a combustibles. Se ha estimado que aproximadamente 1 kg de glicerol se genera por cada 10 kg de biodiesel producido. [3]. El glicerol es una materia prima atractiva y versátil ya que no es tóxico, es comestible, biodegradable, y puede ser utilizado para la elaboración de nuevos productos químicos. La oxidación del glicerol es de particular interés debido a la importancia comercial de los derivados de glicerol oxigenados (figura 1) [4], en particular la dihidroxiacetona (DHA), la cual se emplea en la industria cosmética, farmacéutica, y como intermediario en síntesis orgánica [4].

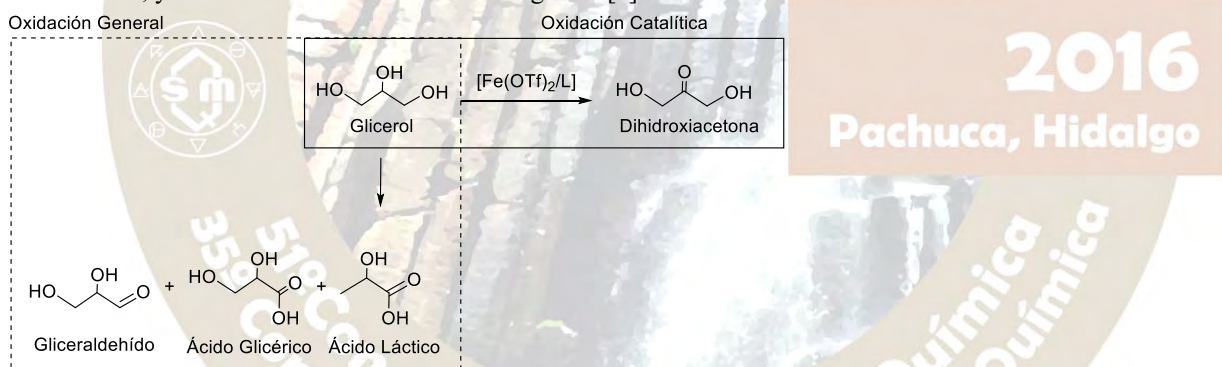


Figura 1. Oxidación del Glicerol

A nivel industrial, DHA se obtiene a partir del glicerol, mediante procesos de fermentación microbiana empleando *Gluconobacter oxydaza*. Aunque esta metodología es selectiva para DHA, tienen algunos inconvenientes tales como la baja productividad y un alto costo de producción. Durante los últimos años se han estudiado diversas vías para la oxidación del glicerol, ya sea mediante el empleo de métodos electroquímicos, biológicos o el de rutas catalíticas. Entre los procesos catalíticos encontramos catalizadores heterogéneos y homogéneos, donde los heterogéneos se caracterizan por una baja selectividad a la producción de DHA, además de requerir condiciones de reacción drásticas y metales costosos [1,5]. Entre los sistemas homogéneos, se han estudiado catalizadores basados en paladio como sistemas altamente activos y selectivos a DHA [6], sin embargo, éstos últimos no han sido aplicados a escala industrial dado el alto costo del catalizador. Una alternativa económica y amigable con el ambiente, es el empleo de compuestos hidrosolubles como el tetracobre (II) trietanolamina, [7] con diferentes agentes oxidantes, como son el peróxido de hidrogeno (H₂O₂), el hidroperóxido de tert-butilo (TBHP) y el radical libre 2,2,6,6-Tetrametilpiperidinilo (TEMPO). El sistema catalítico presenta una alta selectividad a DHA, aunque la actividad fue muy baja.

Dada su alta abundancia y su gran compatibilidad con el medio ambiente, aunado a su gran actividad para la oxidación de alcoholes en general, los catalizadores homogéneos a base de hierro han sido aplicados en la oxidación del glicerol.[2] Se ha encontrado que complejos de hierro con ligantes polidentados como el Bis(2-piridinilmetil)amina (BPA), mejoran la actividad catalítica y la selectividad para la producción de DHA, alcanzando 20% de conversión a productos con una selectividad a DHA de 80%. La actividad observada depende de la estabilidad de los precursores catalíticos en las condiciones de reacción, dado que éstos pueden sufrir reacciones de descomposición, dando lugar a un mecanismo de reacción por radicales libres poco selectivo a DHA.

Bajo esta premisa se estudiarán otros precursores catalíticos generados a partir de los ligantes Tris(2-piridilmetil)amina (TPA) y el Bis-2,6 piridin(1-fenil)imina (BIP), y la sal de triflato de hierro, empleando como oxidante peróxido de hidrógeno. (figura 2). La actividad y la selectividad que presenten los precursores catalíticos estará influenciada por el tipo de ligante coordinado al centro metálico, el cual será fundamental para la estabilidad del complejo resultante..

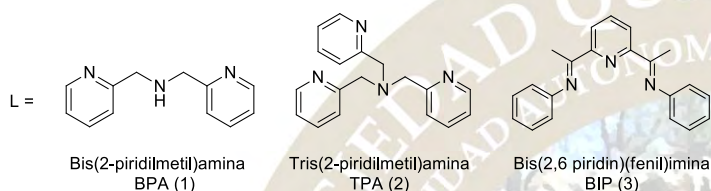
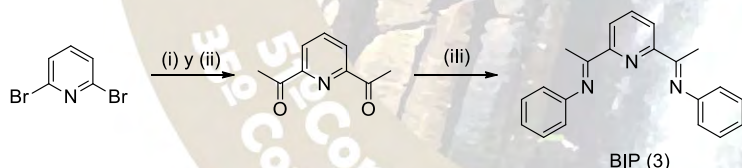


Fig 2. Ligantes a emplear.

Resultados y Análisis de Resultados

Los ligantes BPA y TPA se obtuvieron de fuentes comerciales. El ligante BIP se obtuvo a partir de la reacción de condensación en metanol a 100 °C entre 2,6-diacetilpiridina y anilina. La obtención de la 2,6-diacetilpiridina se llevó a cabo a partir del derivado bromado, el cual fue litiado en THF a -78°C y posteriormente tratado con *N,N*-dimetilacetamida (Esquema 1) para generar el producto deseado. Para la síntesis de 2,6-diacetilpiridina observamos la influencia de las condiciones de reacción y el orden de adición de reactivos, en el rendimiento de la reacción, ya que el empleo de otros disolventes como dietil éter conlleva a la formación de productos mono y diacetilados. El empleo de tetrametiletilendiamina (TMEDA), así como la adición del derivado bromado a la disolución de *n*-butil litio en THF, incrementó considerablemente el rendimiento a la formación del producto diacetilado.



Esquema 1. (i) *n*BuLi, TMEDA en THF, -78°C, 2 h; (ii) *N,N*-dimetilacetamida, -78°C a 25°C, 4 h; (iii) Anilina en metanol a 100 °C.

El estudio de los precursores catalíticos generados *in situ* entre el ligante y la sal de triflato de hierro (II) en la oxidación de glicerol utilizando peróxido de hidrógeno como oxidante, se llevó a cabo en una primera instancia por medio de resonancia magnética nuclear, por medio de la cual se identificaron los productos glicerol y DHA utilizando como estándar externo trifenilfosfina. Como resultado el sistema BPA/Fe(OTf)₂ en relación 3:1, logró una conversión de glicerol del 20% y una selectividad a DHA de 79%. Debido a que la señal correspondiente al subproducto ácido fórmico esta sobrepuesta con la señal de la trifenilfosfina en 8.05 ppm no fue posible cuantificar éste último. La identificación de subproductos como podrían ser: el ácido fórmico, el ácido láctico y el gliceraldehído, se llevará a cabo por cromatografía de gases y los resultados se presentarán en el cartel.

La selectividad observada a la producción de DHA, permite concluir que el mecanismo de oxidación no es promovido por radicales libres, es decir, en las condiciones de reacción empleadas el precursor catalítico es estable, ya que no se observaron subproductos como ácido láctico, ácido fórmico y gliceraldehído. En el cartel se presentarán los resultados con los sistemas catalíticos generados a partir de los ligantes multidentados TPA, BIP y la sal de triflato de hierro (II).

Metodología

La obtención de diacetilpiridina se llevó a cabo a partir del derivado bromado, el cual fue litiado con n-butilitio a -78°C en atmósfera inerte en presencia de tetrametilendiamina (TMEDA) para favorecer la formación del derivado piridina litiado. La reacción se mantuvo a esta temperatura por 2 horas y se adicionó lentamente una disolución de N,N-dimetilacetamida en THF a -78°C , por dos horas. La mezcla de reacción se calentó lentamente hasta temperatura ambiente y después se hidrolizó con HCl 6N. Después de extraer la fase acuosa con éter dietílico, secar la fase con sulfato de magnesio y retirar los componentes volátiles a baja presión, se aisló un aceite amarillo, el cual se purificó mediante una cromatografía en columna, soportada en sílice, empleando como eluyente hexano y acetato de etilo en una proporción 10:1.

La síntesis del ligante BIP se realizó mediante la condensación entre la 2,6-diacetilpiridina y la anilina en metanol a 100°C por 15 horas. La mezcla resultante se cristalizó con metanol frío resultando microcristales de color amarillo, los mismos que se aislaron por filtración, realizando lavados con metanol frío.

Para la oxidación selectiva del glicerol, se emplearon como precursores los complejos de hierro, los cuales se obtuvieron de la reacción de los ligantes (BPA, TPA y BIP) con la sal del triflato de hierro (II), para después reaccionar con el glicerol y el oxidante (H_2O_2) en presencia de acetonitrilo a 25°C por 90 minutos, para detener la oxidación se añadió trifenilfosfina y se secó con sulfato de sodio anhídrido, el producto se filtró y se analizó mediante cromatografía de gases (Agilent 7890a), empleando una columna polar CP WAX 52 CB (30 m de largo, 0.25 mm ID, 0.25 μm df) y como estándar interno naftaleno. Para algunos casos se analizó por RMN ^1H , donde es necesario el empleo de acetonitrilo deuterado CD_3CN .

Conclusiones

Con base en los resultados obtenidos, se puede concluir que la reacción de oxidación fue selectiva a la formación de la DHA, ya que en el espectro de RMN ^1H se observan las señales de DHA. La cuantificación de ácido fórmico como subproducto, así como las oxidaciones de glicerol empleando los ligantes TPA y BPI se presentarán en el cartel.

Agradecimientos:

Se agradece el financiamiento recibido para la investigación presentada al proyecto DGAPA-PAPIIT IA205816, así como PAIP 9000-5192.

Bibliografía

1. A. Villa, N. Dimitratos, C. E. Chan-Thaw, C. Hammond, L. Prati, G. J. Hutchings, *Acc. Chem. Res.* **2015**, *48*, 1403–1412.
2. C. Crotti, E. Farnetti, *J. Mol. Cat. A Chem.*, **2015**, *396*, 353-359
3. Shengjun Hu, Xiaolan Luo, Caixia Wan, and Yebo Li, *J. Agric. Food Chem.* 2012, *60*, 5915- 5921.
4. D. Mandelli, W. A. Carvalho, L. S. Shulpina, A. M. Kirillov, M. V. Kirillova, A. J. L. Pombeiro, G. B. Shulpin, G. B. en *Advances in Organometallic Chemistry and Catalysis*; ed A. J. L. Pombeiro; John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, NJ, USA, 2013.
5. B. Katryniok, H. Kimura, E. Skrzyńska, J.-S. Girardon, P. Fongarland, M. Capron, R. Ducoulombier, N. Mimura, S. Paulabc, F. Dumeignil, *Green Chem.*, **2011**, *13*, 1960-1979.
6. R. M. Painter, D. M. Pearson, R. M. Waymouth, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2010**, *49*, 9456-9459.
7. M. V. Kirillova, A. M. Kirillov, D. Mandelli, W. A. Carvalho, A. J. L. Pombeiro, G. B. Shul'pin, *J. Cat.*, **2010**, *272*, 9-17.

ESTUDIO DEL EFECTO DE LA CONCENTRACIÓN DE UN PROMOTOR EN CATALIZADORES NiO-WO₃/AL₂O₃ EN LA HIDRODESULFURACIÓN DE DIBENZOTIOFENO

Liliana Salinas Palafox¹, Acela López Benítez¹, Carlos López Lozano¹, Isai Vázquez Garrido¹, Ricardo Rivera Guasco¹, Patricia Domínguez Guerrero¹, Alfredo Guevara Lara*¹

*¹ Área Académica de Química. Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo. Carretera Pachuca-Tulancingo Km 4.5 s/n. Col. Carboneras. Mineral de la Reforma, Hidalgo, México. C.P. 42184; lily_9501@hotmail.com

1. Resumen

Resultados del impacto del incremento de la relación molar entre el promotor Níquel y el Tungsteno (Ni/(Ni+W)) soportado en alúmina sobre la hidrodesulfuración de dibenzotiofeno son explicados con las espectroscopías de reflectancia difusa UV-Vis y Raman. Los resultados sugieren que el máximo en la hidrodesulfuración se alcanza a una relación 0.3 = Ni/(Ni+W). Este resultado se relaciona a la simetría local del ión níquel y al politungstato formados durante la síntesis del catalizador.

2. Introducción

El proceso de hidrodesulfuración (HDS) elimina el azufre en los combustibles utilizando hidrógeno y un catalizador [1]. La eliminación de azufre se realiza mediante hidrogenólisis de enlaces C-S, generando compuestos orgánicos desulfurados y H₂S [1]. En el proceso de hidrodesulfuración de dibenzotiofeno, puede ser una reacción con dos mecanismos: desulfuración directa, produciendo bifenilo e hidrogenación, formando ciclohexilbenceno. En la segunda ruta el consumo de hidrógeno es mayor.

El níquel es un promotor de catalizadores de WS₂ soportado en alúmina que ocasiona un efecto sinérgico en la actividad de HDS. Es decir, la velocidad del WS₂ aumenta de 5 a 10 veces debido a la adición del Ni. La desventaja principal de los catalizadores basados en W es que éstos son difíciles de sulfurar debido a la formación de cúmulos de óxidos de Ni-W durante la preparación. Además crean interacciones fuertes entre el metal y el soporte que generan estructuras conocidas como espinelas. Estas espinelas son difíciles de sulfurar, lo que disminuye la actividad del catalizador de acuerdo a lo reportado por Topsøe et al [2], se conoce que la actividad de los catalizadores en la hidrodesulfuración depende de las fases activas NiWS.

La alúmina es el soporte más utilizado en catalizadores industriales debido a sus excelentes propiedades texturales, mecánicas y su costo. La modificación del soporte tiene gran relevancia ya que en éste se deposita la fase activa NiWS y se mejora su dispersión; así como la resistencia mecánica del catalizador. La impregnación a pH alcalino puede ser favorable para la actividad catalítica pues aumenta interacciones de óxidos de tungsteno y sulfuros de tungsteno.

El soporte debería permitir una alta dispersión de W, pero también una alta dispersión del Ni gracias a la elevada área superficial tiene.

La literatura reporta que en un catalizador de NiW/Al₂O₃, la relación molar óptima de Ni/(Ni+W) es de 0.4 en la HDS de tiofeno [3]. Así que es interesante estudiar ésta relación al cambiar de molécula a una refractaria como el dibenzotiofeno (DBT) para hidrodesulfurar, ya que puede ser diferente debido al mecanismo de reacción.

En este trabajo, se analizará la concentración de níquel como promotor con relaciones molares Ni/(Ni+W)=0.3, 0.4 y 0.5 para impregnar el soporte 100% Al₂O₃. Las interacciones Ni-W y Ni-soporte durante las etapas de secado y calcinación para la preparación de catalizadores, se estudiarán con ayuda de ERD UV-Vis y espectroscopía Raman para poder explicar la actividad en la evaluación catalítica.

3. Metodología

El soporte de alúmina 100% fue sintetizado por el método de sol-gel utilizando un alcóxido de aluminio en alcohol, el soporte fue calcinado 4 horas a 550°C.

Los catalizadores se prepararon por el método de llenado de poro con 25 % m/m WO₃ y relaciones molares de Ni/(Ni+W) de 0.3, 0.4 y 0.5. Se pesaron las cantidades necesarias de níquel en forma de Ni(NO₃)₆H₂O así como la metatungstato de amonio (NH₄)₆H₂W₁₂O₄₀XH₂O, se disolvieron en agua ajustando el pH=9. Los catalizadores se calcinaron por 4 horas a 400°C. El secado y calcinación de los catalizadores NiW/Al₂O₃ permitió estudiar las especies superficiales de Ni y W formadas durante la impregnación y calcinación. Los catalizadores fueron analizados por espectroscopía de Reflectancia Difusa UV-Vis y espectroscopía Raman.

Los catalizadores fueron activados por sulfuración con un flujo de H_2S y de H_2 a $400^\circ C$. La evaluación catalítica se realizó en un micro reactor de flujo continuo alimentado con un flujo de líquido de 0.3 mL/min y un flujo de gas de $35\text{ cm}^3/\text{min}$ de H_2 . La presión fue de 30 bar y la temperatura se varió de $280, 300, 320$ y $340^\circ C$. El líquido es una gasolina sintética la cual tiene una concentración de 500 ppm de S en forma de DBT disuelto en heptano. Los productos de la reacción se analizaron por cromatografía de gases.

4. Discusión de resultados

4.1 Caracterización de catalizadores

4.1.1 Espectroscopía de reflectancia difusa UV-Vis (ERD-UV-Vis)

Los catalizadores soportados en Al_2O_3 , Figura 1, muestran bandas características de W^{6+}_{OH} entre 271 nm y 278 nm para los catalizadores calcinados y secos, respectivamente. Además, muestra bandas entre 640 y 670 nm de $Ni^{2+}_{(OH)}$ y entre 740 y 770 nm de $Ni^{2+}_{(OH\text{ dis})}$. Las bandas se desplazan por la distorsión del Ni^{2+} en los catalizadores calcinados. Asimismo, la espinela de $NiAl_2O_4$ se hace evidente con la banda a 378 nm en los catalizadores calcinados; sobre todo en la relación molar de $Ni/(Ni+W)$ de 0.5 , donde existe un exceso de Ni. Lo que sugiere que este último catalizador pueda presentar baja actividad puesto que la espinela es difícil de sulfurar y reduce la cantidad de fase activa NiWS.

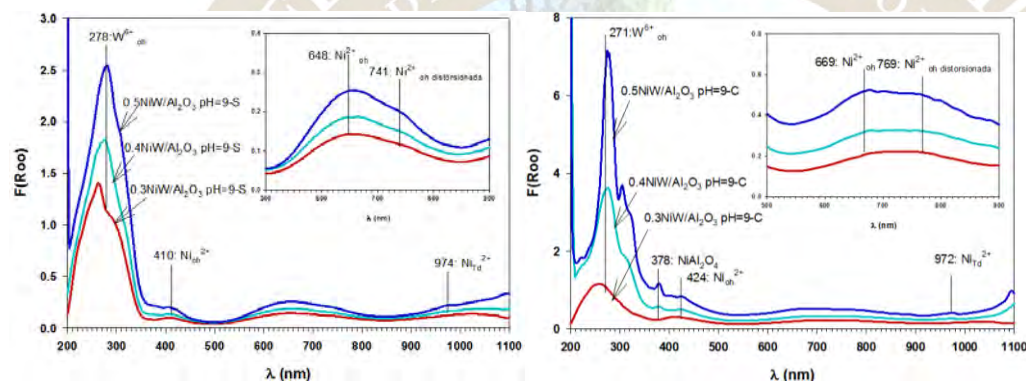


Figura 1. Espectros de reflectancia difusa UV-Vis, resumen de catalizadores secos (S) y calcinados (C), impregnados a $pH=9$, soportados en $100\% Al_2O_3$

4.1.2 Espectroscopía Raman

En la Figura 2 se muestran la banda característica del ión nitrato (NO_3^-), en catalizadores secos, este ión proviene de la adición del promotor en forma de $Ni(NO_3)_6H_2O$ durante la impregnación. El ion NO_3^- desaparece debido a la calcinación.

En los catalizadores secos se pueden notar para las relaciones molares de 0.3 y 0.4 las bandas del WO_4^{2-} predominante a pH alcalinos. En el catalizador con relación molar $Ni/(Ni+W)$ de 0.5 , se observan las bandas de la especie de $H_2W_{12}O_{40}^{6-}$. Esto sugiere que a una relación $Ni/(Ni+W)$ de 0.5 el tungsteno se polimeriza.

En los catalizadores calcinados se observa el mismo comportamiento de especies de tungsteno que en los catalizadores secos.

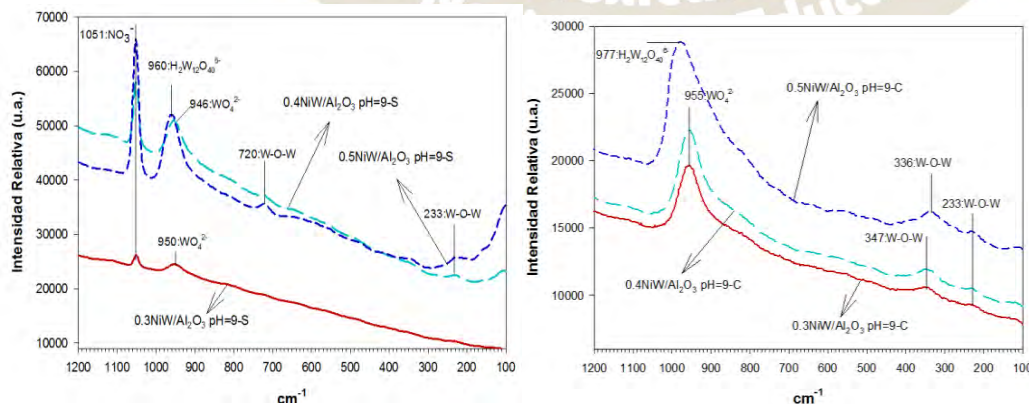


Figura 2. Espectros Raman, resumen de catalizadores secos (S) y calcinados (C), impregnados a pH=9, soportados en 100% Al₂O₃

4.2 Evaluación Catalítica

La Figura 3 muestra que al aumentar la cantidad de promotor Ni la actividad catalítica disminuye. Es probablemente debido a que se van saturando los sitios activos y se desfavorece la hidrodesulfuración. El catalizador con relación molar=0.5 que presentó la espinela, es donde la actividad es menor porque disminuye la cantidad de fase activa NiWS.

5. Conclusiones

El método de preparación del soporte de □-Al₂O₃ por el método de sol-gel así como el pH de impregnación de 9 favorece las interacciones Ni-W.

A partir de los espectros UV-Vis y Raman se deduce que la interacción óptima entre el promotor y la fase activa sea Ni²⁺_{Oh} dis/WO₄²⁻ observada en las relaciones molares de Ni/(Ni+W) de 0.3 y 0.4. Para la relación molar de 0.5 serían Ni²⁺_{Oh} dis/H₂W₁₂O₄₀⁶⁻. La actividad catalítica se ve reducida conforme se aumentan la relación molar de los catalizadores desde 0.3, 0.4 hasta 0.5 debido a la aparición de espinela de difícil sulfuración. La relación molar óptima de Ni/(Ni+W) para un catalizador NiW/Al₂O₃ en la hidrodesulfuración de dibenzotiofeno es de 0.3 que es menor a la reportada en la hidrodesulfuración de tiofeno. La mayor selectividad de los productos de reacción la posee el bifenilo.

6. Bibliografía.

- [1] T. C. Ho, Catalysis Today 98(2004) 3-1
- [2] H. Topsøe, B. S. Clausen, J. Hyltoft, J. K. Norskov, ACS, Petrol. Div. Prepr. 38, 638 (1993)
- [3] D. Zuo, M. Vrinat, H. Nie, F. Maugé, Y. Shi, M. Lacroix, D. Li, Catal. Today 93-95 (2004) 751-760

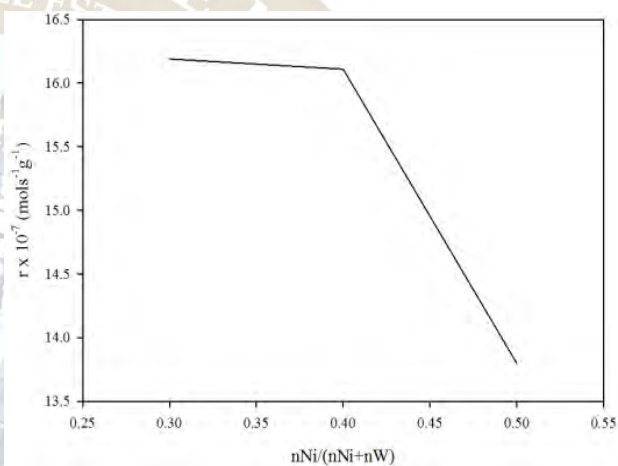


Figura 3. Efecto de la relación Ni/(Ni+W) sobre la velocidad de hidrodesulfuración de dibenzotiofeno

EVALUACIÓN DE LÍQUIDOS IÓNICOS DEL TIPO VINILIMIDAZOLIO [VIMC₈BR] COMO SUSTITUTO DE DISOLVENTE ORGÁNICO EN REACCIONES DE α -ARILACIÓN DE CETONAS AROMÁTICAS CATALIZADAS POR PdCl₂

Consuelo Mendoza Herrera¹, Areli M. Molina Valencia¹, Laura Orea Flores², J. Antonio Rivera Márquez¹, Mirna López Fuentes¹

¹Facultad de Ingeniería Química, BUAP, C.U., Edif. 106H, Blvd. 18 Sur y Av. San Claudio, Col. San Manuel, 72570, Puebla, Pue.

²Centro de Química, Instituto de Ciencias, BUAP, C.U., Edif. 103H, Av. 24 Sur y Blvd. Valsequillo, Col. San Manuel, 72570, Puebla, Pue.

*E-mail: mconmend@hotmail.com

Resumen

Se evaluó la eficiencia del líquido iónico (LI) [VIMC₈Br] como sustituto de disolventes orgánicos en reacciones de α -arilación de cetonas entre clorobenceno y acetofenona catalizada por PdCl₂, a través de la variación de algunos parámetros de reacción como son: relación molar, base, temperatura y tiempo de reacción. Se observaron porcentajes de conversión que van desde el 33% hasta el 72%. No obstante, debido a la alta viscosidad del LI se probó una mezcla CH₂Cl₂: [VIMC₈Br] 1:1, conduciendo a un buen porcentaje de conversión (72%) en un tiempo de reacción corto (2.1 h).

Extenso

I. Introducción

Desde la edad media hasta nuestros días, la catálisis ha desempeñado un papel importante en el suministro de combustibles, materias primas y productos químicos farmacéuticos finos a la sociedad. Así también, se ha convertido en un camino para proteger el medio ambiente, debido a que contribuye a la disminución de residuos químicos.¹ Varios nuevos procesos industriales especialmente para polímeros y fármacos se basan en el uso de catalizadores solubles. Un ejemplo industrial de un proceso empleando un catalizador soluble es la producción de Naproxeno, un anti-inflamatorio utilizado ampliamente, el cual es comercializado como un solo isómero óptico, porque el isómero “malo” es una toxina hepática. Esto hace un énfasis en la importancia de la catálisis homogénea por la selectividad y enantioselectividad que la caracteriza.^{2a}

La mayoría de los catalizadores homogéneos son compuestos que contienen níquel, paladio, platino, rodio, entre otros metales de transición. Dentro de estos metales, el paladio es uno de los más utilizados para catalizar la formación de enlaces C-C, debido en parte a que presenta una gran tolerancia frente a una extensa variedad de grupos funcionales. Este tipo de reacciones se denominan “acoplamiento C-C” y constituyen una de las metodologías más potentes para estas transformaciones.^{2b} Existen diferentes tipos de reacciones de acoplamiento C-C, las cuales llevan el nombre de su descubridor como son: Suzuki-Miyaura, Heck y Negishi, entre otras.³ Si bien se conoce una diversidad de reacciones de formación de enlaces C-C, dentro de las reacciones de Heck, también se pueden mencionar las de α -arilación de cetonas, que destacan por su utilidad en la obtención de compuestos aromáticos finos, además de la producción de fármacos a gran escala.⁴

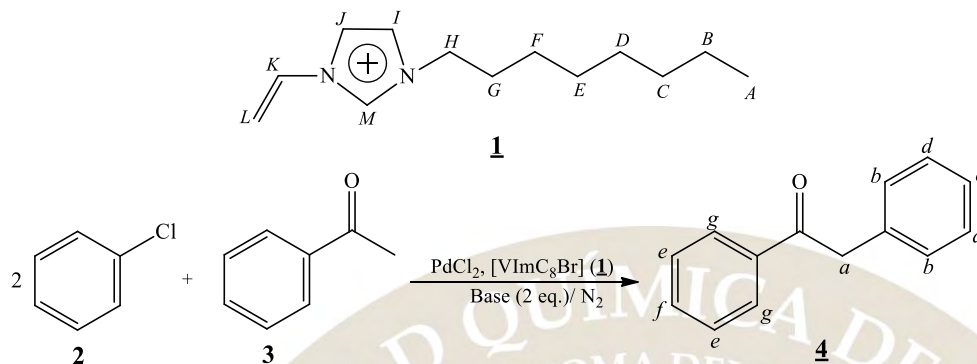
Como se sabe, las reacciones orgánicas sin excluir las de α -arilación de cetonas requieren el uso de disolventes orgánicos para ser llevadas a cabo; sin embargo, estos dan inseguridad a los procesos químicos debido a que son inflamables, tóxicos, volátiles, etc. y a su vez contaminantes para el medio ambiente.⁵ En las últimas décadas, los investigadores han puesto su atención en los líquidos iónicos como excelente alternativa para la sustitución de disolventes orgánicos volátiles. Los líquidos iónicos (LIs) son sales cuyo punto de fusión se encuentra por debajo de 100°C y por sus propiedades químicas especiales tales como son: presiones de vapor muy bajas, estabilidad térmica y química, no inflamabilidad y capacidad para actuar como catalizadores, son considerados tecnologías respetuosas con el medio ambiente.^{6,7}

Es por esto que en la actualidad, el estudio de diversas reacciones orgánicas utilizando líquidos iónicos como sustitutos de los disolventes orgánicos se ha convertido en un tema de gran interés para los investigadores. Con base en esto, el objetivo del presente trabajo es evaluar la eficiencia del líquido iónico de tipo vinilimidazolio [VIMC_xBr] como sustituto de disolvente orgánico en reacciones de α -arilación de cetonas entre clorobenceno y acetofenona catalizadas por PdCl₂. Lo anterior, con la finalidad de tener una alternativa que permita asegurar los procesos y optimizarlos a través de la maximización de los rendimientos.⁵

II. Discusión de Resultados

Para estudiar la eficiencia del líquido iónico del tipo vinilimidazolio [VIMC₈Br] (**1**) como sustituto de disolventes orgánicos, se llevaron a cabo reacciones de α -arilación de cetonas entre clorobenceno (**2**) y acetofenona (**3**) en una relación molar 2:1

(clorobenceno: acetofenona), catalizadas por PdCl₂ en presencia de una base bajo atmósfera de nitrógeno para la obtención de 1,2-difeniletanona (**4**), **Esquema 1**. Esto, mediante la variación de algunos parámetros de reacción como son: carga del catalizador, base, medio de reacción, temperatura y tiempo de reacción (**Tabla 1**).



Esquema 3.1. Reacción de α -arilación de cetona para la obtención (**4**) empleando el líquido iónico [VImC₈Br] (**1**).

Todas las reacciones fueron monitoreadas a través de Resonancia Magnética Nuclear de ¹H. Así mismo, se determinó el porcentaje de conversión (**Tabla 1**).

Tabla 1. Condiciones de reacción y porcentajes de conversión obtenidos de la 1,2-difeniletanona (**4**) en las reacciones de α -arilación entre (**3**) y (**4**).

No. Reacción	Carga de catalizador mol%	Base (eq.)	Medio de Reacción	Temperatura (°C)	Tiempo de reacción (h)	Porcentaje de conversión (%)
1	1.5	P(C ₆ H ₄ Cl-4) ₃	[VImC ₈ Br]	Ambiente ^a /Reflujo ^b	4.0	72
2	1.5	^t BuOK	[VImC ₈ Br]	Reflujo**	2.0	–
3	0.5	CHNaO ₂	[VImC ₈ Br]	Reflujo**	71.5	33
4	1.5	P(C ₆ H ₄ Cl-4) ₃	CH ₂ Cl ₂ : [VImC ₈ Br] *	Ambiente ^b /Reflujo ^b	2.1	72

^a3.0 h, ^b 1.0 h, *proporción 1:1, **Temperatura de reflujo = p.e. de [VImC₈Br] (**1a**), 52 °C.

De la tabla anterior se puede ver que el uso del LI [VImC₈Br] (**1**) en la **reacción 1** condujo a un buen porcentaje de conversión (72%), comparado con el rendimiento reportado por T. Chen⁸ y colaboradores (34%), quienes sintetizaron (**4**) mediante una reacción de hidratación de alquinos catalizada por un compuesto de oro(II). En la **reacción 2** se modificó la base, usando ^tBuOK, la cual es una base fuerte. Esto dio origen a la formación de subproductos y el producto en una mínima cantidad, teniendo una mezcla compleja que impidió calcular el porcentaje de conversión. Tomando en cuenta estos resultados, en la **reacción 3** se utilizó una base débil y una baja carga de catalizador, observando que aumenta considerablemente el tiempo de reacción, obteniendo un porcentaje de conversión bajo. No obstante, debido a que el LI presenta una alta viscosidad no permitió la fácil separación del producto, además de limitar la solubilidad de los reactivos. Por esta razón y con base en los resultados de la reacción 1, en la **reacción 4** se utilizó como medio de reacción una mezcla 1:1 de un disolvente convencional (diclorometano) y el LI (**1**), con la finalidad de incrementar la solubilidad. Esto condujo a una conversión del 72% en un menor tiempo de reacción (2.1 h) en comparación a la reacción 1 (4.0 h). De esta manera, fue posible determinar que el uso de un disolvente orgánico para disminuir la viscosidad e incrementar la solubilidad resultó favorable.

Con respecto a la RMN de ¹H, en el espectro se lograron identificar las señales correspondientes al producto (**4**) y el LI (**1**). En el intervalo de 5.29 a 5.30 ppm se observa una señal múltiple generada por el grupo –CH₂ (H_a) presente en (**4**) con una integral de 2. De 7.17 a 7.35, 7.45 a 7.59 y de 7.95 a 7.97 aparecen señales múltiples atribuidas a los 10 átomos de hidrógeno de los anillos aromáticos con una relación 5:3:2 (H_{b,c,d}; H_{e,f} y H_g), respectivamente. En cuanto a [VImC₈Br] (**1**) se observa una señal triple en 0.90 ppm atribuida a los 3 hidrógenos alquílicos del grupo metilo (CH₃). De 1.30 a 1.40 ppm aparece una señal múltiple asignada a los protones B a F (H_{B-F}) con una integral de 10. En 1.99 ppm aparece una señal triple

correspondiente a los 2 átomos de hidrógeno G (H_G). En 4.43 ppm se observa un triplete atribuido a los 2 H_H del CH_2 unido a un átomo de nitrógeno (N_3) de la sal imidazolío. Los dos dobles de dobles que aparecen en 5.40 y 6.09 ppm son asignados a los 2 hidrógenos terminales del sustituyente vinilo (H_L). En 7.53 ppm se identifica una señal cuádruple correspondiente al H_K del $=CH$ unido al N_1 del grupo imidazolío. Por último, las señales simples observadas en 7.74, 8.10 y 10.83 ppm con una integral de 1 respectivamente, son originadas por los H_I , H_J y H_M (ver **Esquema 1**).

III. Materiales y métodos

El líquido iónico [$VImC_8Br$] (**1**) (bromuro de 1-vinil-3-octilimidazolío) a evaluar en el presente trabajo fue provisto por el Instituto Mexicano del Petróleo (IMP), y el cual fue preparado en un trabajo previo.⁹

Los reactivos utilizados en el desarrollo del presente trabajo fueron adquiridos del proveedor Aldrich Chemical Company, mientras que los disolventes son de la marca ALYT. Los espectros de RMN de 1H fueron obtenidos a temperatura ambiente en un equipo Varian Mercury VX400 (400 MHz y 300 MHz para 1H), así como Bruker 500 MHz, usando como referencia TMS ($\delta=0$). El disolvente utilizado fue cloroformo deuterado (0.03% v/v TMS).

III.I Reacciones de α -arilación de cetona

En un matraz de dos bocas conteniendo líquido iónico [$VImC_8Br$] (1.48 mmol), bajo atmósfera de nitrógeno y agitación constante, se agregó $PdCl_2$ (0.5 ó 1.5 mol%) como catalizador y 2 eq. de base (KO^tBu , $CHNaO_2$, $P(C_6H_4Cl-4)_3$). Posteriormente, se adicionó clorobenceno (2.95 mmol) y acetofenona (1.48 mmol), manteniendo la mezcla de reacción bajo agitación constante a temperatura ambiente y/o reflujo. Las reacciones se monitorearon a través de cromatografía en capa fina utilizando como eluyente cloroformo y gel de sílice como soporte. La separación del producto se llevó a cabo mediante cromatografía en columna utilizando las mismas condiciones antes mencionadas. Así mismo, los productos se identificaron por medio de Resonancia Magnética Nuclear de 1H y ^{13}C .

IV. Conclusiones

Con base en los resultados obtenidos se determinó que el LI del tipo vinilimidazolío [$VImC_8Br$] (**1**) evaluado como medio de reacción, mostró ser una opción viable al emplearlo con un disolvente orgánico convencional conduciendo a un porcentaje de conversión del 72% en un tiempo de reacción corto (2.1 h).

V. Bibliografía

1. B. Viswanathan, *Catalysis Selected Applications*, Alpha Science: India, **2009**, 188.
 2. a) Parshall G.W., Ittel S. D., *Homogenous Catalysis. The applications and Chemistry of catalysis by soluble transition metal complexes*, John Wiley & Sons Inc.: Estados Unidos de America, **1992**, 342; b) De Meijere, A.; Diederich, *Metal Catalyzed Cross-Coupling Reactions*, 2ª ed., Wiley-VCH: Weinheim, **2004**.
 3. Kamer P. C. J., Van L. P., *Phosphorus (III) Ligands in Homogeneous Catalysis: Design and Synthesis*, Ed. John Wiley & Sons, India, **2012**, 384.
 4. Crawford S. M., Alsabeh P. G., Stradiotto M., *Eur. J. Org. Chem.*, **2012**, 6042-6050.
 5. Sheldon R., *Chem. Commun.*, **2001**, 2399-2407.
 6. García E., Perez De Los Rios A., Hernández F.J., Larrosa A., Ginesta A., Lozano L.J., Godínez C., *Aplicaciones De Los Líquidos Iónicos En La Industria Química. Jornadas De Introducción A La Investigación De La Upct*, **2011**, Vol. 4, 66-68.
 7. Perez de los Rios A., Irabien A., Hollmann F., Hernández F. F. J., *J. Chem.*, **2013**, 1-2.
 8. Chen T., Cai C., *Cat. Commun.*, **2015**, 65, 102-104.
- Guzmán D., Olivares O., Martínez R., Likhonova N. V., Domínguez M. A., Garibay V., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2011**, 50(12), 7129–7140.

EFFECTO DEL DISOLVENTE EN LA HIDRÓLISIS BÁSICA ESPECÍFICA DE UN TRIÉSTER DE FOSFATO MODELO DE PARAOXÓN

Gloria Mariana Ramos-Mayboca¹; David Octavio Corona-Martínez¹; Sandra Mónica González-Martínez¹. dvdch@gmail.com. ¹Departamento de Ciencias de la Salud. Universidad de Sonora. Blvd. Bordo nuevo s/n. Cd. Obregón Sonora.

Resumen

En el presente trabajo se muestra el efecto que tiene el disolvente orgánico en mezclas binarias de dimetilsulfóxido con agua en la catálisis básica específica de la ruptura del difenil *p*-nitrofenilfosfato. El efecto sobre la catálisis no es lineal y no depende puramente de la permitividad dieléctrica del medio.

Introducción

En nuestra vida diaria estamos expuestos a una gran variedad de productos químicos, tanto naturales como artificiales. En el caso de los plaguicidas, la exposición no está limitada al medio laboral, sino también a la exposición a través de ingestión tanto de alimentos como de agua en el hogar, además de la exposición ambiental [1]. El paraoxón, un pesticida organofosforado comercial, es muy utilizado en la agricultura para el mantenimiento del cultivo, es decir, para la destrucción de plagas. Se ha confirmado la toxicidad de este pesticida, el cual inhibe la actividad de la enzima acetilcolinesterasa, mediadora de los influjos nerviosos en el organismo, causando una serie de manifestaciones clínicas derivadas de la intoxicación. Existen estudios acerca del mecanismo de hidrólisis tanto de mono, como de diésteres de fosfato, pero son escasos los que existen para los triésteres. Para estos últimos, solamente se han sugerido mecanismos teóricos, de los cuales se mencionan ataques nucleofílicos del tipo S_N2 en medios alcalinos [2].

En el caso de la catálisis básica específica con triésteres se ha estudiado en agua pero no en sistemas con bajo contenido acuoso. Este tipo de sistema en principio puede favorecer el aumento de reactividad sobre todo considerando que las propuestas mecanísticas son de tipo asociativo en donde se involucra el ataque del nucleófilo al fósforo. Es por ello que en este trabajo se presenta un estudio del efecto de mezclas binarias de agua y dimetilsulfóxido para estudiar el mecanismo de reacción. El sustrato modelo de paraoxón es el difenil *p*-nitrofenilfosfato (DPPNPP).

Materiales y Métodos

Para la realización del presente trabajo se sintetizó el sustrato DPPNPP mediante una modificación de la metodología descrita por Bunton, Jones y Gulick & Geske[3]. El Dimetilsulfóxido utilizado se adquirió anhidro (pureza $\geq 99.5\%$) y fue utilizado sin tratamiento previo. Para la catálisis se usó hidróxido de tetrametil amonio para evitar problemas de solubilidad u otros efectos de asociación con cationes alcalinos. 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 μ mol/L a 37°C. Los experimentos consistieron en hacer perfiles de concentración del hidróxido de tetrametil amonio (en un intervalo de 0.2 a 5 mmol/L). Todos los perfiles de concentración se ajustaron a un valor de fuerza iónica de 0.1 mol/L con cloruro de tetrametilamonio. Así mismo, se hizo cada perfil desde 10% hasta un 80% de dimetilsulfóxido con agua en v/v.

Resultados y Discusión

La catálisis básica específica del difenil p-nitrofenilfosfato en mezclas binarias de dimetilsulfóxido con agua resulta ser más eficiente que sólo en agua. En todos los casos estudiados en el intervalo de concentraciones estudiados presentaron una linealidad (aunque en algunos casos existe una pequeña curvatura, la cual en este momento se está estudiando para conocer porque se presenta) tal como se muestra en la Figura 1. A partir de esta gráfica se hace una regresión lineal y se obtiene el valor de la constante de rapidez para la ruta básica específica. Este de las mezclas

tipo de perfil de concentración se hizo en cada una binarias de dimetilsulfóxido con agua estudiadas.

Figura 1. Perfil de concentración de iones DMSO en la reacción de ruptura del DPPNPP a

En la Figura 2 se muestran los resultados de los obtenidos en cada una de las mezclas. El indica que a mayor cantidad de dimetilsulfóxido eficiencia de la catálisis. Esto es razonable aunque el dimetilsulfóxido solvata de manera eficiente al ion hidróxido, este no forma enlaces de hidrógeno tan eficientes como el agua lo que facilita su reactividad. En cuanto al mecanismo de reacción, con base en los resultados, lo que se ve es que mayor contenido de DMSO se vuelve más lineal la dependencia con la concentración de iones hidróxido. nos da un primer orden respecto al ion hidróxido, lo que a las evidencias encontradas en agua para una reacción el ion hace un ataque nucleofílico al fosfato.

Figura 2. Efecto de la proporción de DMSO-agua en la catálisis básica específica de la reacción de ruptura del DPPNPP a 37°C.

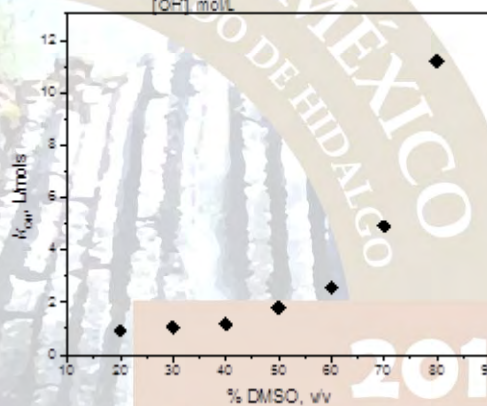
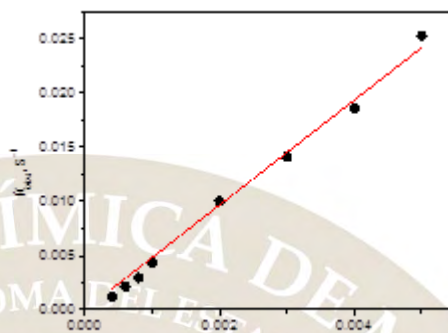
Estos estudios serán complementarios a otros que se para conocer la capacidad de otros catalizadores ácido base que pueden competir con los iones hidróxido en el medio.

Conclusiones

Conforme aumenta el contenido de dimetilsulfóxido en las mezclas binarias con agua en la reacción de ruptura del DPPNPP mediante una catálisis básica específica, la eficiencia de esta ruta se ve favorecida. Sin embargo, es importante mencionar que al determinar los valores de pKw de las mezclas binarias con alto contenido de dimetilsulfóxido se ha encontrado que se abate en gran medida la concentración de los iones hidróxido. Por lo anterior, si se usa un catalizador más eficiente puede resultar favorecido a pesar de la mejora en la catálisis al disminuir el contenido de agua del medio.

Bibliografía

- [1] Obiols Quinto J. 1999. NTP 512: Plaguicidas organofosforados (I): aspectos generales y toxicocinética. INSHT (Instituto Nacional de Seguridad e Higiene en el Trabajo). Disponible en: http://www.insht.es/InshtWeb/Contenidos/Documentacion/FichasTécnicas/NTP/Ficheros/501a600/ntp_512.pdf. (Fecha de acceso: 14 de junio de 2016). Tarrat N. 2010. Alkaline hydrolysis of phosphate triesters in solution: Stepwise or concerted? A theoretical study. *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM* 941 (2010) 56-60.
- [2] Bigley A. N., Raushel F. M. *Biochimica et Biophysica Acta*. 2013. Kirby A. J., Mora J. R., Nome F. *Biochimica et Biophysica Acta*. 2013. Kuo L. Y., Glazier S. K. *Inorg. Chem.* 2011. Khan M. A. S., Bandyopadhyay T., Ganguly B. J. *Mol. Graph. Mod.* 2012. Um I., Shin Y., Lee S., Yang K., Buncel E. J. *Org. Chem.* 2007. Chen S., Fang W., Himo F. J. *Phys. Chem. B. Letters*. 2007. Mora J. R., Kirby A. J., Nome F. J. *Org. Chem.* 2012.
- [3] Gulick Jr. W. M. J. *Am. Chem. Soc.* 1966, 2928.



hidróxido en 80% 37°C.

valores de k_{OH} comportamiento aumenta la considerando que

a

Esto apoya donde

hacen



EDUCACIÓN QUÍMICA (EDUQ)

MATERIAL AUDIOVISUAL: UNA HERRAMIENTA DE APOYO PARA LOS LABORATORIOS DE CIENCIA BÁSICA I Y II

para la carrera Ingeniería en Alimentos de la FESC.

María Fernanda Vázquez Valenzuela¹, Manuel Iván Hernández Galindo¹,
IBQ Saturnino Maya Ramírez², Dr. Julio César Botello Pozos², M. en C. Marina Lucía Morales-Galicia²

¹Alumnos de la carrera Ingeniería en Alimentos, ²Profesores adscritos al Departamento Ciencias Químicas. Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán-UNAM. Av. 1° de Mayo s/n. Santa María las Torres. Cuautitlán Izcalli Estado de México CP 54740

mmoralesg40@hotmail.com, mari_flais@hotmail.com, mivanhega@gmail.com

RESUMEN

La enseñanza a través del uso de la multimedia se ha convertido en una herramienta importante en la educación universitaria. Se presentan los resultados de una encuesta, validada por el método KR-20, acerca de la evaluación de un audiovisual respecto de material, equipo y técnicas básicas utilizadas en los Laboratorios Ciencia Básica I y II, a grupos de primero y segundo semestres de la carrera Ingeniería en Alimentos. Los resultados muestran que el 84% de alumnos encuestados lo recomiendan para aprender el manejo de material y equipo básico de laboratorio.

1. Introducción

Los planos educativo y tecnológico se cruzan, en un momento en el que la influencia de la tecnología empieza a percibirse en las generaciones más jóvenes, aquellas que han crecido y se han desarrollado en este medio (García, Portillo, Romo, y Benito, 2007). Esta generación está compuesta por los “nativos digitales”. Marc Prensky fue quien acuñó esta expresión en 2001, al hacer referencia a aquellas personas que han crecido con la red, su característica principal es la atracción por todo lo relacionado a las nuevas tecnologías.

Al utilizar la multimedia se presenta la posibilidad de involucrar a los alumnos en un aprendizaje activo, se crean oportunidades para diseñar trabajos escolares fuera del salón de clases que involucren a los estudiantes en su aprendizaje, oportunidades infinitas para fomentar lecturas, proyectos, discusiones en clase, o incluso exámenes, mientras simultáneamente se desarrollan las habilidades de los estudiantes como son su creatividad, innovación, creatividad al aprendizaje, capacidad de síntesis, comprensión e interpretación personal (Sherer y Shea, 2002, 2011; Jobbour, 2012).

En el presente trabajo tiene por objetivo fortalecer la enseñanza en el Laboratorio de Ciencia Básica (LCB) I y II, de la carrera de Ingeniería en Alimentos, mediante la elaboración de una herramienta audiovisual y lúdica en relación al material, equipo y técnicas básicas de laboratorio con el propósito de mejorar los procesos de enseñanza y aprendizaje.

2. Metodología

La implementación de un material audiovisual como herramienta, resulta la opción idónea para ejercer un cambio en el método de enseñanza actual en los laboratorios de las carreras involucradas con la química, es por esto que se trabajó con una herramienta de apoyo en la que se combinan las tecnologías de la información y la comunicación (TIC's) con los ámbitos de educación. En el material audiovisual se presentó el material y equipo más frecuentemente utilizado en los Laboratorios de la Sección de Ciencia Básica, así como los pasos a seguir para su manejo adecuado, sin dejar de lado los principales aspectos de seguridad.

La metodología del proyecto se resume en la Figura 1 donde se especifican las actividades realizadas en cada una de las etapas del proyecto.

Se recopilaron los resultados arrojados por la aplicación de un cuestionario de conocimientos. El cuestionario fue validado por el método KR-20, y se aplicó a alumnos de los dos primeros semestres del nivel licenciatura de la carrera de Ingeniería en Alimentos, uno antes y el segundo después de haber proyectado el material audiovisual. Asimismo, se evaluó la efectividad y aceptación de dicho material como elemento didáctico. La muestra constó de 196 alumnos y los profesores amablemente colaboraron para la proyección del material didáctico y la aplicación de los cuestionarios.



Figura 1 Metodología por etapa del proyecto

Aunado a la proyección del audiovisual, se hizo entrega del material en un CD a los alumnos para que ellos pudieran consultarlo de manera individual de ser necesario. Cabe mencionar que se obsequió un CD por alumno de cada grupo con el que se trabajó. Se hizo entrega de un total de 196 CD's.

3. Resultados y Análisis de Resultados

El cuestionario validado obtuvo un KR-20 de 0.88, valor que señala que la aplicación repetida del cuestionario produce resultados iguales, lo que deriva en un cuestionario confiable para conocer el impacto que tuvo el audiovisual. Las medias de los cuestionarios de conocimientos se presentan en la Tabla 1, en donde se observa que en la aplicación posterior se tuvo una mejora de hasta 1.5 puntos (15 décimas). Tanto en la aplicación previa como en la posterior los resultados en ambos casos, varían de la media ± 1.7 puntos aproximadamente. Se observa que es menor para los LCB-1, probablemente porque los alumnos de LCB-II cuentan ya con conocimientos adquiridos en el laboratorio precedente.

Muestra	Aplicación			
	Previa Media	Desviación estándar	Posterior Media	Desviación estándar
LCB-I	5.98	1.77	7.11	1.66
LCB-II	5.70	1.68	7.25	1.73

Tabla 1 Medias de la aplicación de cuestionario previo y posterior al material audiovisual.

Aparte de los cuestionarios, se le pidió al alumnado anotar opiniones generales hacia el proyecto. Las generaciones a las cuales se aplicó la actividad del audiovisual crecieron con el avance de la tecnología multimedia y por lo tanto les es atractiva la manera de presentar la información, lo anterior se ve reflejado en los comentarios hechos por los propios alumnos entre los cuales se tuvo que el 84% recomienda el método para aprender el manejo del material de laboratorio.

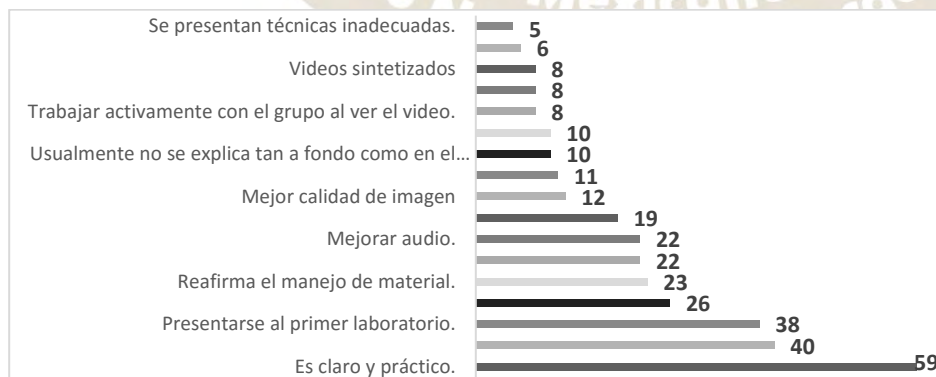


Gráfico 3 Comentarios realizados por los alumnos al audiovisual.

Otras de las opiniones se encuentran en el Gráfico 1, un comentario común fue: “*El video es claro y fácil, se me hace práctico y detallado*”, el cual constó de 59 opiniones similares. Los estudiantes también hacían énfasis en la falta de información del video, entre las que se encontraron: la falta de algunas técnicas y material no presentado; al respecto se omitieron algunas técnicas ya que el video tiene una duración de 30 minutos y hacerlo más extenso resultaba en un mayor tiempo de proyección en el laboratorio. Hubo sugerencias como el hacer varios videos más sintetizados, pero detallados de las técnicas, la cual contó con 8 opiniones similares.

Uno de los aspectos en el cual se tomó extremo cuidado al realizar el video fue el audio e imagen, el alumnado sugirió la mejora del audio, calidad de imagen, así como la sincronización audio-video (22, 12, 6 en Gráfico 1, respectivamente). De igual modo, la calidad de imagen es importante, ya que en el audiovisual se muestran detalles en las técnicas las cuales requieren de precisión.

La recomendación de presentar el audiovisual desde el primer laboratorio, fue otro punto mencionado por los alumnos ya que “*es algo que algunos profesores no explicaban con tanto detalle o simplemente dan por hecho que el alumno los conoce*”. Otro punto importante a destacar es que los alumnos del LCB-II, opinaron que el audiovisual sirve de apoyo para reafirmar sus conocimientos y profundizar en los mismos de una manera rápida. Por otro lado, un aspecto importante a tratar en los laboratorios es la seguridad, los alumnos consideran que el video ayudaría a evitar accidentes por el manejo inadecuado del material y equipo en los laboratorios.

4. Conclusiones

Se considera que el material audiovisual preparado, en cuanto al conocimiento del material y equipo de mayor uso en los laboratorios que se ha comentado, es útil para los alumnos que cursan por vez primera el Laboratorio Ciencia Básica I y sirve de refuerzo para los alumnos del Laboratorio Ciencia Básica II. Falta mejorar algunos detalles como audio e imagen, así como elaborar carpetas que contenga la información precisa en lugar de mirar por 30 minutos todo el video.

5. Referencias

- García, F., Portillo, J., Romo, J., y Benito, M. (2007). *Nativos Digitales y Modelos de Aprendizaje*. Recuperado de: <http://spdece07.ehu.es/actas/Garcia.pdf>. Consultado febrero 2016.
- Jabbour, K. (2012). *Multimedia Principle in Teaching Lessons*. Acta Didactica Napocensia. 5. 11-14.
- Sherer, P., Shea, T. (2002). *Designing Courses Outside the Classroom: New Opportunities with The Electronic Delivery Toolkit*. College Teaching. 50 (1):15-20.
- Sherer, P., Shea, T. (2011). *Using Online Video to Support Student Learning and Engagement*. College Teaching. 52. 56-59

EL PIZARRÓN DIGITAL INTERACTIVO EN LA ENSEÑANZA Y EL APRENDIZAJE DE ALGUNOS CONCEPTOS FUNDAMENTALES DE TERMODINÁMICA PARA NIVEL MEDIO SUPERIOR.

Q.F.B. Martha Patricia Hernández Bravo, Dr. Adolfo Eduardo Obaya Valdivia

Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán, UNAM, Av. 1o de Mayo S/N, Santa María las Torres, Campo Uno, 54740 Cuautitlán Izcalli, México. marther90@hotmail.com, obaya@unam.mx

Resumen

El pizarrón digital interactivo es una herramienta didáctica que permite la creatividad e innovación en el desempeño docente, una mejoría en el aprovechamiento y comunicación con los estudiantes, así como la posibilidad de utilizar herramientas para diversificar el proceso de enseñanza y aprendizaje dirigido a una amplia diversidad de alumnos. Se han desarrollado dos secuencias didácticas de participación activa, dinámica y participativa referentes a capacidad calorífica y calor de reacción; utilizando el pizarrón digital interactivo (PDI) en experiencias de aprendizaje, así como de evaluación, mediante un sistema interactivo (senteo).

Introducción

En el contexto de una sociedad globalizada y tecnológica en constante evolución y comunicación, el docente se encuentra comprometido a involucrarse y relacionarse con sus estudiantes utilizando los medios que le permitan desarrollar las máximas capacidades de éstos. Los ambientes de aprendizaje constructivista proveen lo necesario para estimular el aprendizaje: actividades constructivas, complejas, activas, colaborativas y reflexivas; donde los componentes principales son un problema, proyecto o pregunta, casos relacionados, fuentes de información y herramientas cognitivas, como las computadoras, ya que ayudan a visualizar (representar), organizar, automatizar y potencializar las habilidades del pensamiento. El entendimiento del problema, pregunta o proyecto, constituye el objetivo de que conducirá al aprendizaje. Para el diseño del problema se deben tomar en cuenta tres importantes aspectos: el contexto del problema, la representación o simulación del problema y el espacio de experimentación.

En la actualidad, se han abierto nuevos horizontes en el uso de pizarrones interactivos, recursos en línea y uso de i-pads (El Miniawi & Brenjekjy, 2015), incluso se ha definido una nueva teoría del aprendizaje moderno como “Conectivismo” al entorno de aprendizaje colaborativo que surge a partir del uso de internet ya sea en aulas en línea, redes sociales y realidades virtuales o comunidades simuladas como medios para compartir información de forma dinámica entre educadores y estudiantes. (Kopf, 2013). A nivel medio superior, el currículo incluye asignaturas como la química con el propósito de preparar científica y tecnológicamente a los ciudadanos que la sociedad requiere, capaces de tomar decisiones acertadas que les permitan mejorar la calidad de vida. Para lograr esto, es necesario contextualizar el aprendizaje de la Química desde el punto de vista ecológico, social y económico. Sin embargo, los estudiantes suelen tener un bajo rendimiento en cuanto al aprovechamiento académico, ya sea por falta de motivación o bien por falta de preparación en cursos anteriores.

Metodología

Para mejorar no sólo el rendimiento académico de los estudiantes en algunos temas de termodinámica, sino también la calidad de la enseñanza, este trabajo propone el uso de algunas herramientas tecnológicas y prácticas combinadas con una metodología constructivista para la enseñanza y el aprendizaje de los temas de capacidad calorífica y calor de reacción. Se diseñaron dos secuencias didácticas que incluyeran el uso del PDI con el software Smart Notebook® y animaciones (Ilustraciones 1 y 2)

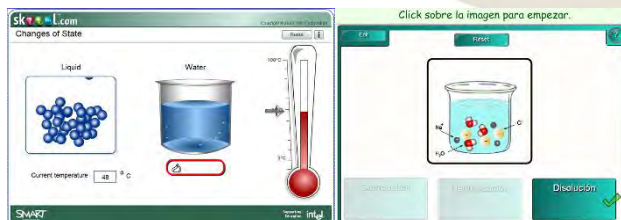


Ilustración 1 Muestra del Software Smart Notebook®

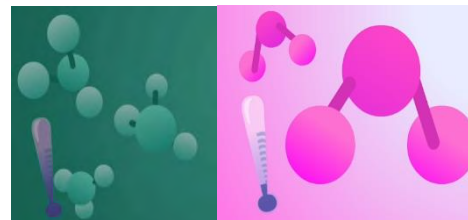


Ilustración 2 Muestra de animaciones moleculares.

como herramientas de enseñanza y aprendizaje, además de actividades prácticas a micro escala para orientar un enfoque constructivista en el que el papel del estudiante sea activo. Comparativamente, se diseñaron dos secuencias didácticas que no incluían en uso del PDI, para determinar la influencia de esta herramienta.

Para evaluar el alcance en la enseñanza y el aprendizaje se diseñó un cuestionario (Ilustración 3), el cual fue previamente calibrado con grupos de estudiantes universitarios y profesores. Esta evaluación fue diseñada para identificar las principales concepciones alternativas de los estudiantes, el grado de aprendizaje respecto a los conceptos termodinámicos con el fin de comparar los conocimientos previos y posteriores a las secuencias didácticas.

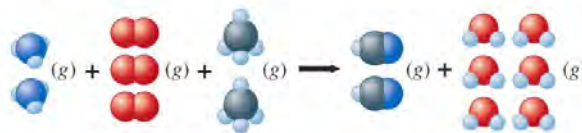
Análisis de Resultados

En los resultados de la evaluación posterior a la secuencia didáctica, desde el punto de vista del estudiante que aprendió usando el PDI se identifica una mejoría en la comprensión de los temas principales (Ilustración 4), una mejor disposición al trabajo en el aula, la capacidad de representación molecular de los fenómenos y una mejoría en la expresión lingüística e interpretación matemática de éstos.

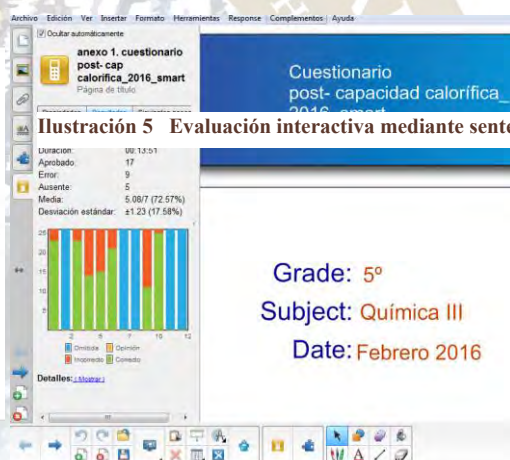


Ilustración 4 Resultados de la evaluación por grupos.

1. El calor relacionado a una reacción química como la que se ilustra a continuación, se debe a:



- La ruptura de enlaces.
- La formación de nuevos enlaces.
- La ruptura y formación de enlaces.
- La conversión de materia en energía.



Desde el punto de vista del profesor, el uso del pizarrón interactivo facilitó los procesos de

presentación, modificación de concepciones alternativas y evaluación mediante el sistema interactivo de senteo (Ilustración 5), así como la retroalimentación al estudiante. De acuerdo al análisis de varianza de un factor (Anova) presentado en la Tabla 1, al comparar los dos métodos de enseñanza, el tradicional utilizando pizarrón blanco y experiencias prácticas a micro escala con el método utilizando PDI conjuntamente con la evaluación interactiva, si existe una diferencia significativa que sugiere que éste último método favorece el aprendizaje y la comunicación de los estudiantes durante la clase así como la participación y la motivación que fue medida mediante una guía de observación, en la cual se registró tanto los comentarios positivos como el aumento en la asistencia a la clase.

Tabla 1 Resultados del Análisis de Varianza de un factor (Anova) para las dos secuencias didácticas (con PDI y sin PDI).

ANÁLISIS DE VARIANZA						
Origen de las variaciones	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Promedio de los cuadrados	F	Probabilidad	Valor crítico para F
Entre grupos	0.20121216	1	0.20121216	11.6990999	0.001339971	4.056612461
Dentro de los grupos	0.773952463	45	0.017198944			
Total	0.975164624	46				

Conclusión

El PDI visto como una herramienta versátil, en la actualidad no solo se han reportado usos en el ámbito educativo escolarizado como en física (Pérez Santos, 2011), en geometría (Sierra Vázquez, 2011), en ingeniería (Martínez Alonso, 2006), también se han reportado su uso en senteos (Hervás Gómez, 2010), en el aprendizaje de música (Segovia Cano, 2010) así como en educación especial para la enseñanza de personas con deficiencia auditiva (Hidalgo García, 2010) y con parálisis cerebral (Rosas, 2010) así como en el ámbito médico para el manejo de pacientes hospitalizados (A. Bertha, 2013).

Comparando los dos métodos de enseñanza, el tradicional y el método PDI en conjunto con la evaluación interactiva favorece a concluir que éste último mejora el aprendizaje, la comunicación, la participación y la motivación de los estudiantes, la cual se comprueba con sus comentarios positivos y con un aumento en la asistencia en la clase.

Bibliografía

- Hervás Gómez, C. (2010). La utilización conjunta de la pizarra digital interactiva y el sistema de participación senteo: Una experiencia universitaria. *Pixel-Bit. Revista de Medios y Educación No. 36*, 203 - 214.
- A. Bertha. (2013). Screening of the hospitalized patient –Use of an interactive digital board. *European Geriatric Medicine Septiembre Volumen 4, suplemento 1*, S 191. doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.eurger.2013.07.638
- Carmona Téllez, C. G. (2013). *La química en tus manos III*. México: UNAM.
- Coelho Lopes, R. (2009). On the concept of energy: History and philosophy for science. *Procedia Social and Behavioral Sciences 1*, 2648-2652.
- Daza Pérez, E. P. (2009). Experiencias de enseñanza de la química con el apoyo de las TIC's. *Revista Educación Química, volumen XX (número 3)*, 320-329.
- El Miniawi, D. H., & Brenjekjy, A. (2015). Educational Technology, potentials, expectations and challenges. *Procedia - Social and Behavioral Sciences 174*, 1474 – 1480.
- Hidalgo García, N. (2010). *Uso de las TIC con alumnado con deficiencia auditiva en el aula*. Barcelona, España: 2º Congreso Internacional Aulatic-DIM.
- Kopf, D. C. (2013). Kopf, D. C. Connectivism: 21st Century's New Learning Theory. *The European Journal of Open, Distance and E-Learning*.
- Martínez Alonso, G. (2006). *La Pizarra Digital Interactiva en la enseñanza de la Ingeniería*. Nuevo León, México: Universidad Autónoma de Nuevo León.
- Mullop, N., Yusof, K., & Tasir, Z. (2012). A review on enhancing the teaching and learning of thermodynamics. *Procedia Social and Behavioral Sciences 56*, 703-712.
- Normah Mulopa, *. K. (2012). A Review on Enhancing the Teaching and Learning of . *Procedia - Social and Behavioral Sciences 56*, 703 – 712.
- Pérez Santos, M. (2011). *Nuevos recursos en la práctica docente en el Grado en Física: La pizarra digital interactiva*. Salamanca, España: Universidad de Salamanca, tesis.
- Rosas, R. (2010). Pizarras interactivas para un aprendizaje motivado en niños con parálisis cerebral. *Estudios Pedagógicos XXXVI, No. 1*, 191-209.
- Segovia Cano, J. P. (2010). *Creando música con la pizarra digital*.
- Sierra Vázquez, M. (2011). *Diseño de integración de la tecnología "Pizarra Digital Interactiva SMART Board" en la enseñanza de la Geometría en los Grados de Maestros en Educación Infantil y Primaria y en el Máster de Profesorado de ESO, Bachillerato, FP y Enseñanza de Idiomas"*. Salamanca, España: Universidad de Salamanca, tesis.
- Talanquer, V. (2009). De escuelas, docentes y TIC'S. *Revista Educación Química, volumen XX (número 3)*, 345-350.
- Theodore Brown, L. B. (2004). *Química, La ciencia central*. México: Pearson Education.



ELABORACIÓN DE UN MANUAL TEÓRICO-PRÁCTICO DE QUIMIOINFORMÁTICA"

Fernanda I. Saldívar González, Mariana González Medina, José Luis Medina Franco

Resumen:

La Quimioinformática es una disciplina que ha tenido gran aplicación en el diseño y desarrollo de fármacos. Sin embargo, algunos temas de relevancia quedan fuera de los contenidos de cursos actuales de la licenciatura de Químico Farmacéutico Biólogo (QFB). Por este motivo se elaboró un manual teórico-práctico con los métodos Quimioinformáticos asociados con frecuencia en el descubrimiento, diseño y desarrollo de compuestos bioactivos. Se incluyen ejercicios con enfoques actuales para fomentar el interés en el manejo de técnicas computacionales y la comprensión de conceptos básicos de Quimioinformática.

Introducción:

La materia de Química Farmacéutica es una materia opcional del ciclo terminal y de especialización para los alumnos de la carrera de QFB en la Facultad de Química de la UNAM. Su objetivo principal es sentar las bases para el diseño racional de nuevos fármacos, esto a partir del estudio de algunos principios básicos que rigen a los fármacos como son: su obtención, su mecanismo de acción a nivel molecular, las relaciones que existen entre la estructura química y la actividad biológica, sus productos de biotransformación y los mecanismos mediante los cuales estos se producen.

Una de las disciplinas que se ha convertido en un pilar durante el desarrollo y diseño de nuevos fármacos y por lo tanto indispensable en el menester de la Química Farmacéutica es la Quimioinformática. Esta área del conocimiento permite resolver problemas en el manejo y presentación de información en química mediante la integración de diferentes técnicas y métodos computacionales (Leach y Gillet, 2007).

Las principales áreas de la Quimioinformática han sido las bases de datos moleculares, elucidación y representación de estructuras, sistemas de diseño de síntesis asistida por ordenador y la relación cuantitativa estructura-actividad (QSAR). En los últimos años la Quimioinformática ha mostrado un enorme avance lo que ha permitido la aparición de nuevas áreas de investigación como cribado virtual, acoplamiento molecular automatizado, predicción de propiedades ADME (Absorción, Distribución, Metabolismo y Excreción) y toxicología informática, por mencionar algunos ejemplos (Chen, 2006).

En este sentido, el objetivo de elaborar un manual teórico-práctico de Quimioinformática es contribuir a la enseñanza de la Química Farmacéutica abordando temas que son de relevancia y que están poco explorados en los contenidos de cursos actuales. Específicamente, se busca fortalecer en los alumnos la comprensión de conceptos básicos de Quimioinformática y fomentar el interés en el manejo e interpretación de técnicas computacionales asociadas con frecuencia a la Quimioinformática.

Exposición:

El manual de Quimioinformática está estructurado por cinco capítulos donde se hace hincapié en las técnicas computacionales empleadas en las primeras etapas del desarrollo de fármacos. Estas etapas son la identificación de "candidatos" (*hits*) y de "líderes o cabezas de serie" (*leads*), ya que son en estas etapas donde se invierte el mayor tiempo y donde el curso de Química Farmacéutica está enfocado.

En cada capítulo se mencionan los objetivos generales y específicos, en seguida se hace mención en forma de introducción de los conceptos más importantes de cada tema y de la relevancia de dicho estudio. Posteriormente se menciona el procedimiento con ejemplos 'aplicables' en investigación y finalmente se refuerza lo aprendido mediante ejercicios y evaluaciones cortas.

La siguiente tabla resume los capítulos del manual incluyendo su contenido y los objetivos a alcanzar.

Capítulo	Contenido	Objetivos
1 "Bases de datos: Bibliotecas de	*Minería de datos *Construcción de bases de datos	*Familiarizarse con diferentes bases de datos usadas con frecuencias en la investigación de fármacos y conocer el tipo de información disponible en cada una de ellas, de tal manera que la

compuestos químicos''	*Curado de bases de datos	búsqueda de información pueda realizarse de una forma sencilla y eficiente. *Llevar a cabo la construcción de una base de datos e identificar las moléculas que pueden interferir en los cálculos computacionales, así mismo, determinar las características adecuadas que deben presentar las moléculas para subsiguientes estudios computacionales.
2 "Espacio químico"	*Cálculo de descriptores *Visualización del espacio químico	*Identificar los diferentes tipos de descriptores y su utilidad para representar las propiedades de las estructuras químicas, de esta forma se busca que el alumno pueda realizar una selección de descriptores de acuerdo a su interés de estudio, posteriormente a partir de métodos de visualización del espacio químico se busca obtener los perfiles de las bases de datos generadas.
3 "Relaciones cuantitativas estructura-actividad"	* Panoramas de actividad (<i>Activity landscapes</i>)	* Mediante representaciones gráficas de similitud vs. actividad biológica, llevar a cabo la optimización de la actividad biológica de compuestos activos y la identificación sistemática de acantilados de actividad (en inglés, <i>activity cliffs</i>)
4 "Acoplamiento molecular automatizado"	*Preparación de la diana biológica *Preparación del ligando *Acoplamiento molecular *Interpretación de resultados	*Identificar los requisitos en cuanto a la presentación del ligando y de la diana biológica establecidos por diferentes herramientas para realizar acoplamiento molecular. *A partir de estudios de acoplamiento molecular, proponer uno o varios modelos predictivos de unión entre el ligando y el blanco molecular y reconocer su importancia en la selección de compuestos para realizar ensayos biológicos y en el diseño de fármacos.
5 "Toxicología informática"	*Minería de datos *Introducción a métodos computacionales aplicados a toxicología	*Conocer diferentes bases de datos con información relacionada a la toxicología de sustancias químicas. *Identificar compuestos con bajo riesgo toxicológico y seleccionar candidatos para la optimización y desarrollo de fármacos potenciales.

Conclusiones:

La quimioinformática es una disciplina científica que ha surgido en respuesta a la necesidad de manejar, clasificar e interpretar en forma eficiente información química, una de sus grandes aplicaciones ha sido en el desarrollo de fármacos, ya que permite el manejo de grandes cantidades de datos y la predicción de la actividad biológica.

La enseñanza de esta disciplina a estudiantes cuya orientación es la Química Farmacéutica puede contribuir a fomentar el interés hacia las técnicas computacionales empleadas en el diseño y desarrollo de nuevos fármacos y a su vez ayudar a priorizar y racionalizar los costos de desarrollo de diversos fármacos.

Agradecimientos: Este proyecto fue financiado por el Programa de Apoyo a Proyectos Para la Innovación y Mejoramiento de la Enseñanza (PAPIME) No. PE200116. También se agradece al Programa de Apoyo a la Investigación y el Posgrado (PAIP) No. 5000-9163, Facultad de Química de la UNAM.

Bibliografía:

1. Leach A. R., Gillet V. J. Introduction to Chemoinformatics, Springer; 1 ed. Rev.Ed. 2007.
2. Chen, W. L. (2006) Chemoinformatics: Past, Present, and Future. Journal of Chemical Information and Modeling, 46 (6), 2230-2255
3. Saldívar-González, F., Prieto-Martínez, F.D.; Medina-Franco, J. L. Descubrimiento y desarrollo de fármacos: un enfoque computacional. Educación Química (2016), enviado.

PROPICIANDO METODOLOGÍAS ALTERNATIVAS PARA EL APRENDIZAJE DE CONCEPTOS CIENTÍFICO

Alicia Silva Pizarro

Universidad de Playa Ancha

alicia.silva@alumnos.upla.cl

Dra Lastenia Ugalde Meza

Universidad de Playa Ancha

lastenia.ugalde@upla.cl

Resumen

El presente estudio consiste en la implementación de metodologías de análisis físico químico de suelos para incorporar en la enseñanza básica conceptos científicos y medio ambientales, utilizando en el montaje de las experiencias materiales de uso cotidiano. Esta batería de análisis se aplicará a estudiantes que cursan sexto año de enseñanza básica con las metodologías de análisis propuestas en esta investigación.

Introducción

La primera pregunta que se formulan los alumnos es ¿Qué es la Ciencia? La ciencia no se reduce a una serie de lecciones de cosas que versan al conocimiento específico de cada materia en estudio sino es el estudio de los problemas que se plantean donde habitan los estudiantes. No se trata de simplemente de nociones de química, de física, de biología, de astronomía y de geología, bien que estas formen parte integrante de las ciencias, pero si del estudio de las preguntas que afloran en el espíritu de los niños en cada etapa de su vida y desarrollo y quieren que sean respondidas.

Ciencia tiene una fuente muy importante en esas respuestas de ese género. Las respuestas no han de ser muy técnicas y complicadas, los niños necesitan respuestas precisas que sean capaz de comprenderlas con el entendimiento y conocimiento propios de su edad. Los alumnos se interesarán más si acercamos conceptos científicos de un modo sencillo y muchas veces lúdico. Adquirirán un mayor caudal de conocimientos científicos con un profesor que les muestre la utilidad de la ciencia y que emplee su talento pedagógico para hacerles conocer mejor el medio que los rodea.

El profesor ayudara a que el alumno desarrolle habilidades propias de la ciencia como las de inferir, investigar, interpretar y comprender por mencionar algunas¹.

Los experimentos siempre constituyen uno de los medios más importantes para lograr involucrar al alumno en su propio aprendizaje, y que sea significativo, incorporando en ellos principios y las generalizaciones de la ciencia. Estos deben ser siempre sencillos, materiales de fácil acceso y de uso cotidiano, donde el estudiante pueda reutilizar para fines específicos.

Los experimentos deben motivar la reflexión de los alumnos. Un experimento en el transcurso del cual el maestro explica todo, no contribuye evidentemente al desarrollo de la inteligencia de los alumnos.

En medida de lo posible los montajes deben ser realizados por los alumnos, esto permitirá que se involucren en el proceso de aprendizaje.

No todas las escuelas urbanas o rurales cuentan con infraestructura de laboratorio para el desarrollo de actividades experimentales, las cuales están muy ligadas a la enseñanza de las ciencias. Esta es la principal razón que nos impulsa a aportar con experiencias concretas, a través del análisis de suelo, utilizando materiales de uso cotidiano que permite realizar los montajes simples y poder llevar a cabo la caracterización de distintos tipos de suelo, dichos montajes son sencillos y permitirá que los propios estudiantes puedan involucrarse en su propio aprendizaje.

“El constructivismo, como otras formas de ver la enseñanza, descansa sobre una suerte de sentido común educativo, de acuerdo con el cual haber aprendido algo es estar en un estado psicológico”². En un trabajo anterior, denominábamos a estos estados psicológicos estados de aprendizaje. Demostrábamos allí que la condición necesaria y suficiente para que un estado

de aprendizaje pueda ser considerado estrecho es que pueda ser formulado sin ninguna ambigüedad como una propiedad predicable en todo momento de todos los individuos de la muestra, entendidos de un modo restringido³.

Lo que señala Riveros “Lo que importa no es lo que se enseña, sino cómo se enseña un tema dado. Los temas de un programa se utilizan como pretexto para enseñar a razonar. Según sea el tema, se presta para inducir o para deducir, que son los dos razonamientos más utilizados. Deducimos cuando ya tenemos una relación más general, o inducimos a partir de una demostración o experimento”⁴. Tiene un marcado sentido del aprendizaje centrado en el alumno y por lo tanto se debe poner el esfuerzo y el énfasis en generar las condiciones necesarias para facilitar el aprendizaje.

El estudiante al aprender a reconocer y caracterizar los suelos le permitirá desarrollar habilidades cognitivas, las que podrá poner en práctica para la recuperación y cuidado de estos.

Una educación científica comprensiva se caracteriza, entonces, por brindar a los alumnos la posibilidad de incorporar conocimientos científicos para orientar sus acciones en el mundo y resolver los desafíos que su entorno les plantea. Esto implica a su vez, ofrecerles la oportunidad de ampliar sus horizontes de acciones y elecciones para desempeñarse con eficiencia en un entorno cambiante⁵.

OBJETIVOS

Implementar metodologías de análisis de suelo usando materiales de uso cotidiano.

Aplicar metodologías de análisis de suelo a alumnos de enseñanza básica.

Evaluar el impacto de las metodologías propuestas.

METODOLOGÍA

Este trabajo de tesis realizará en una primera etapa la caracterización Física y Química de los suelos a través de metodologías alternativas que utilicen material de uso cotidiano para la implementación de la batería de análisis de suelo principalmente los aspectos físicos. Paralelamente se generará una base de datos realizando los análisis a través de métodos tradicionales con el fin de disponer de parámetros cuantitativos referenciales de los tipos de suelos que se estudien.

Los protocolos propuestos serán replicables y consistentes con las bases curriculares del sistema escolar chileno.

Esta propuesta va dirigida especialmente a esos establecimientos que no cuentan con laboratorios e instalaciones adecuadas para realizar trabajo experimental, lo que permitirá ampliar las oportunidades de acceso a habilidades científicas que se extraen directamente de la experimentación, por mencionar algunos como inferir, investigar, explorar, involucrar los sentidos etc. que son base fundamental para el aprendizaje de las ciencias exactas.

El paradigma de educación UPLA que se centra en el alumno que aprende, da pie a fortalecer valores propios de la educación ambiental que son específicamente una conexión integral entre los conceptos de ecología, ética, y sustentabilidad. Esta experiencia también abrirá paso a que el alumno establezca una estrecha vinculación con nuestra casa de estudios sintiéndola como un integrante más de la comunidad de Playa Ancha en este proceso de aprendizaje.

La metodología incluye montajes de análisis de suelo principalmente de características físicas tales como textura, porosidad, color (figura 2), capacidad de drenaje (figura 3), con materiales de uso cotidiano. Estos análisis serán contrastados con análisis certificados de las muestras de suelo. Y una segunda parte serán la implementación y desarrollo de las metodologías propuestas en el sistema escolar.



Figura 2. Montaje para evaluar color de las muestras suelo



Figura 3. Montaje para evaluar tiempo de drenaje de la muestra de suelo

Como última etapa la información y las metodologías propuestas para análisis de suelo se subirán a una página web donde estarán a disposición de los docentes del sistema escolar, siendo un gran aporte a nuestra sociedad impulsado por el trabajo desarrollado en la presente tesis y que está inmerso en la investigación de suelo.

El análisis de las propiedades físicas del suelo, permiten por ejemplo determinar la capacidad de retención del agua, lo cual implica evaluar si ese suelo es apto o no para el cultivo (tabla resultados). Además, conocer la textura del suelo aportará información acerca del comportamiento de este para ciertos cultivos. Por otro lado, los análisis de caracterización química de suelo como lo son el pH, conductividad, materia orgánica, cantidad de iones disponibles.

La caracterización física y química de los suelos tienen como objetivo principal establecer la respuesta del suelo a las prácticas asociadas en los diferentes sistemas de producción, así como evaluar la susceptibilidad de los suelos a sufrir algún proceso de degradación. Las propiedades físicas y químicas del suelo están relacionadas con la capacidad que tiene este para ofrecer diferentes usos que sean de provecho para el ser humano. Para el buen uso, conservación, manejo y recuperación del recurso suelo, se requiere conocer los fundamentos principales de dichas caracterizaciones. La productividad de un suelo no sólo depende de sus contenidos nutricionales, sino también de las condiciones físicas y químicas del mismo, condiciones que en ocasiones no se determinan. Hay que recordar, que el desarrollo de la parte aérea de una planta depende del desarrollo de la raíz la que a su vez dependerá de que el suelo tenga un buen balance de aireación y humedad.

REFERENCIAS

- [1] Manual de enseñanza de las ciencias de la Unesco, edición 1969
- [2] Sánchez Gómez, 2013
- [3] Revista española de pedagogía año LXXII, n° 257, enero-abril 2014, 109-124
- [4] Cómo mejorar la enseñanza de las Ciencias Dr. Héctor G. Riveros Instituto de Física, UNAM1, AP #364, CP 01000, México D. F, aceptado el 25 de Agosto de 2012
- [5] Hacia una educación científica comprehensiva e intercultural: las espirales de enseñanza-aprendizaje de la ciencia, Liliana Valladares.

LA ENSEÑANZA DE LA QUÍMICA INORGÁNICA EN LAS LICENCIATURAS DE MÉXICO Y DEL MUNDO

Autor: Oros Sánchez Stephania Gpe.² **Asesor:** Dr. Sigfrido Escalante Tovar³

Resumen

El objetivo de este trabajo es presentar el estado actual de la enseñanza de la química inorgánica, conocer y comparar los diversos temarios de química inorgánica en las licenciaturas de México y del extranjero, proporcionar un conocimiento actual de los cursos de química inorgánica y establecer un marco de referencia para un temario eficaz y atractivo que ilustre el papel esencial que juega la química inorgánica. Para ello se elaboró una encuesta con la finalidad de investigar las creencias y experiencias de los docentes, la profundidad y el alcance del contenido del curso, las creencias del docente acerca de la naturaleza desafiante de la enseñanza de la química inorgánica y las estrategias que los docentes utilizan para superar estos desafíos.

Introducción

La química inorgánica es una de las ramas fundamentales de la enseñanza de la Química a nivel licenciatura, cuyos contenidos se imparten como asignatura o disciplina, con el mismo nombre, en muchas instituciones de educación superior. La experiencia ha demostrado que, en ocasiones, los estudiantes no comprenden su esencia porque no se enseña a partir de temas que sean de gran importancia para la química inorgánica. Otro aspecto que complica la enseñanza de la química inorgánica es la amplitud y diversidad de la disciplina así como el crecimiento exponencial de las publicaciones en todas las áreas de la química inorgánica y la consecuente e inevitable especialización de los docentes. [1-3]. Por otra parte en Estados Unidos, existe la opinión generalizada entre los químicos no inorgánicos de que es suficiente dedicar un semestre en el primer ciclo de la licenciatura a la enseñanza de la asignatura y que, a diferencia de la fisicoquímica y de la química orgánica, la química inorgánica debe constituir una materia optativa en cursos superiores de la licenciatura. Debido a todo ello, la enseñanza de la química inorgánica en sus distintos niveles se ha caracterizado por su falta de coherencia y, con frecuencia, ha sido en gran parte reflejo únicamente de la formación personal de cada profesor y su línea de investigación. [3-6].

En contraste con los temarios de química general, química orgánica y físico química, el temario de química inorgánica es menos uniforme en las universidades. Existe una gran diversidad entre los programas de estudio de la química inorgánica. Cursos como química general y química orgánica tienen una estructura más uniforme y por supuesto un lugar bien definido, mientras que los cursos de química inorgánica se superponen en el contenido y se pueden encontrar en varios lugares en el programa de licenciaturas. El contenido que se cubre en química general y química orgánica por lo general prepara a los estudiantes para cursos más avanzados, mientras que un curso de química inorgánica sirve principalmente para dar las bases de la química y no se requiere de otros cursos de química inorgánica. Los planes de estudios de las licenciaturas en los Estados Unidos reflejan la gran diversidad de la comunidad de investigación inorgánica y plantea un desafío para el desarrollo de un plan de estudios uniforme que sea, completo, riguroso y atractivo. Recientemente una gran encuesta a la comunidad inorgánica proporcionó información sobre la actual organización y el contenido del plan de estudios de química inorgánica. Los datos revelan que se comparten los conceptos "básicos" que se enseñan en términos generales, pero con una enorme variación en el contenido. [6-8].

"No hay un solo curso en química inorgánica", esta afirmación resuena a muchos de los que enseñan la química inorgánica. Si se pregunta a 10 químicos orgánicos lo que está cubierto en la semana cuatro del curso de Química Orgánica II, es probable que se obtenga una respuesta similar a través de una amplia gama de tipos institucionales, sin embargo, si se pregunta a 10 químicos inorgánicos la pregunta análoga sobre su curso avanzado de química inorgánica, es probable que obtendrá 10 respuestas diferentes, incluyendo "nosotros sólo ofrecemos un semestre de química general". Esto representa para los químicos inorgánicos un desafío único en el desarrollo, la enseñanza y la evaluación de los cursos. [6-11]

² Departamento de Química Inorgánica, División de estudios de posgrado, edificio B, Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México; harrylu.23@hotmail.com.

³ Departamento de Química Inorgánica, División de estudios de posgrado, edificio B, Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México; sigfrido@unam.mx.

Es por ello que surge la necesidad de realizar la presente investigación con la finalidad de indagar y comparar los cursos de química inorgánica que se imparten en las diferentes licenciaturas de México y del mundo; con ello se pretende beneficiar a la labor de los docentes que comparten la preocupación de la dificultad que se observa en la enseñanza de la química inorgánica, por los motivos antes mencionados, y a los estudiantes que sin duda sufren la variabilidad del plan de estudios, haciendo que sea difícil generalizar el contenido y las habilidades que los estudiantes han adquirido.

Actualmente existe información de investigaciones acerca de los temarios de química inorgánica de las licenciaturas en los Estados Unidos, encontrándose una gran diversidad en los temas enseñados, sin embargo en la Facultad de Química, de la UNAM, no se tiene información alguna y es por ello la importancia de esta investigación.

Objetivo general

Se pretende analizar desde varios criterios específicos las diferencias y semejanzas en la enseñanza de la química inorgánica que se imparte en la Facultad de Química respecto de otras universidades de México, como la UAM-Ixtapalapa, la Universidad Iberoamericana, La ESQUIE del IPN, el TEC de Monterrey, la UANL en Nuevo León, la UAP en Puebla, la UAEM en Toluca y en universidades del extranjero como la Universidad de Arizona, la de Michigan, Harvard y MIT en Estados Unidos, la Universidad Autónoma de Barcelona y la Universidad de Chile en Santiago de Chile.

Metodología

En una primera etapa se copiló información reportada en literatura especializada sobre el estado de la Inorgánica en el mundo. Esto permitió elaborar el marco teórico para la interpretación de los resultados. En la segunda etapa se diseñará y aplicará una encuesta digital que permitirá recaudar información adicional acerca de la enseñanza de la química inorgánica en México y en el extranjero; la encuesta se divide en dos secciones: en la sección 1, se plantea la encuesta al departamento de la Facultad para describir la disposición general de su programa de inorgánica en términos del número y nivel de los cursos y los requisitos previos del curso. En la sección 2 se pide a diferentes docentes (mexicanos y extranjeros) de la química inorgánica, responder una encuesta para obtener información del contenido del curso en términos de temas que son cubiertos por el docente, el alcance de la cobertura, los libros de texto utilizados, los métodos de evaluación y las herramientas didácticas que utilizan en las clases.

La información obtenida se clasificará desde varias perspectivas estadísticas, con base en trabajos previos y se analizará la información obtenida. Una vez que se tenga la información clasificada y analizada se podrán alcanzar conclusiones que permitan elaborar una nueva propuesta para la Facultad de Química de la UNAM.

Resultados

En una encuesta nacional de químicos inorgánicos que se realizó en Estados Unidos, se informó de los temas tratados en los cursos de química inorgánica, se encontró a través de un análisis de conglomerados que se ofrecen cuatro cursos diferentes, que se clasificaron como: Química Descriptiva, Fundamentos y Temas Seleccionados, Temas Fundamentales de química inorgánica y Química Inorgánica Comprensiva. En 2001, Pesterfield *et al.* informó que un gran número de personas reportan una mayor cobertura en la Simetría y la Teoría de Grupos, Química Organometálica, Química Bioinorgánica y Materiales. Estos aumentos fueron todos superiores a un 40%, sin embargo, no hay consistencia en la disminución de la cobertura de Química Nuclear y Química Descriptiva [5-6]. El temario de química inorgánica para las cinco licenciaturas de la Facultad de Química consta de los siguientes temas: la Tabla Periódica, Interacciones Químicas, Termodinámica Inorgánica, Ácidos y Bases, Oxidación y Reducción, Bloque s, Bloque p, Bloque d, bloque f. De acuerdo a la investigación realizada hasta el momento, se encontró que en Estados Unidos, temas como Química Organometálica, Química Bioinorgánica y Materiales y Nanociencia en general parecen estar aumentando y temas como Ácidos y Bases y Química Descriptiva parecen estar disminuyendo, mientras que en la Facultad de Química siguen vigentes temas que deberían estar disminuyendo. Además los temas de Química Organometálica, Química Bioinorgánica y Materiales se encuentran en cursos posteriores únicamente para la licenciatura de Química, mientras que en Estados Unidos son temas generales del temario de química inorgánica.

En el siguiente link se puede acceder a la encuesta digital que corresponde a la sección 1: <https://docs.google.com/forms/d/e/1FAIpQLScKRp8GyR9pz7UD3JW4m7MsKueEuUxSRCzmpCaZAhNjXUQtwg/viewform?c=0&w=1>

En este link se accede a la encuesta digital que corresponde a la sección 2: <https://docs.google.com/forms/d/e/1FAIpQLSea30wg3zepPi-P7p9qp4fBq19X9sEBIsgviRRp7Dd7hpu2BQ/viewform>

La encuesta mide información demográfica acerca de las instituciones, la enseñanza de los docentes, la experiencia en investigación, la profundidad y amplitud del contenido del curso, cómo se enseña y se evalúa el contenido del temario del curso y las creencias acerca de la educación del docente de química inorgánica. La información obtenida de este estudio puede informar sobre el desarrollo de nuevas prácticas de enseñanza, programas de estudio, evaluaciones y recursos para la enseñanza de la química inorgánica, así como animar a docentes de la química inorgánica a investigaciones de enseñanza de la química y trabajar juntos para mejorar la comprensión del estudiante de la química inorgánica.

Comentarios finales

Los resultados de este trabajo sugieren que los programas y el temario de enseñanza de química inorgánica a nivel licenciatura, en Estados Unidos y en la Facultad de Química, son muy diferentes, los futuros docentes deben ser conscientes de las diferentes experiencias educativas de química inorgánica, es por ello que se quiere establecer contacto con diferentes docentes que asistirán al congreso, debido a la diversidad de docentes de diferentes instituciones que presenta el congreso, para poder avanzar hacia el objetivo general de esta investigación. De ser posible, se aplicarán algunas encuestas durante el evento y así se podrá indagar más en esta investigación. Como comunidad, es importante establecer lo que es esencial para el temario de química inorgánica.

Bibliografía

1. Dorhout Peter K. (2001). Teaching Chemistry in the New Century. *Journal of Chemical Education*, 78, 1167-1174.
2. Hudson Michael. (1980). Why Should We Teach Descriptive Chemistry?. *Journal of Chemical Education*, 57, 770-772.
3. Pesterfield Les L.; Henrickson Charles H. (2001). Inorganic Chemistry at the Undergraduate Level: Are We All on the Same Page?. *Journal of Chemical Education*, 78, 677-679.
4. Phillips David A.; Phillips Prudence. (1984). Some Reasons for Teaching Descriptive Chemistry. *Journal of Chemical Education*, 61, 520-521.
5. Raker Jeffrey R. ; Reisner Barbara A.; Smith Sheila R.; Stewart Joanne L.; Crane Johanna L.; Pesterfield Les; Sobel Sabrina G. (2015). Foundation Coursework in Undergraduate Inorganic Chemistry: Results from a National Survey of Inorganic Chemistry Faculty. *Journal of Chemical Education*, 92, 973-979.
6. Raker Jeffrey R. ; Reisner Barbara A.; Smith Sheila R.; Stewart Joanne L.; Crane Johanna L.; Pesterfield Les; Sobel Sabrina G. (2015). In-Depth Coursework in Undergraduate Inorganic Chemistry: Results from a National Survey of Inorganic Chemistry Faculty. *Journal of Chemical Education*, 92, 980-985.
7. Raker, J. R.; Emenike, M. E.; Murphy, K. L.; Holme, T. A. (2012). Using structural equation modeling to understand chemistry faculty familiarity of assessment terminology: Results from a national survey. *Journal of Chemical Education*, 90, 981-985.
8. Reisner Barbara A.; Smith Sheila R.; Stewart Joanne L.; Raker Jeffrey R.; Crane, Johanna L.; Sabrina G. Sobel; Pesterfield Les. (2015). Great Expectations: Using an Analysis of Current Practices To Propose a Framework for the Undergraduate Inorganic Curriculum. *Inorganic Chemistry*, 54, 8859-8868.
9. Wulfsberg G. (1983). A Piaget Learning-Cycle Laboratory Approach to Teaching Descriptive Inorganic Chemistry. *Journal of Chemical Education*, 60, 725-728.
10. Wulfsberg, G. (2012). Foundations of inorganic chemistry? Two answers. *Journal of Chemical Education*, 89, 1220-1223.
11. Zuckerman, J. J. (1986). The coming renaissance of descriptive chemistry. *Journal of Chemical Education*, 63, 829-832.

EL ESTADO DE LA ENSEÑANZA DE LA QUÍMICA INORGÁNICA I EN LAS LICENCIATURAS DE LA FACULTAD DE QUÍMICA DE LA UNAM

Autor: Sandra Lorena Nava Bernal¹ y Sigfrido Escalante Tovar²

La UNAM reporta en la agenda estadística 2016 que en la Facultad de Química hay un bajo número de alumnos que logran titularse al año a diferencia de otras Facultades. Esto nos ha motivado a investigar acerca del estado de la enseñanza de la Química Inorgánica I teniendo como base los resultados de los exámenes departamentales de diagnóstico, de conceptos mínimos y de laboratorio de los ciclos 2015-1, 2015-2, 2016-1, 2016-2 y 2017-1. Así como encuestas aplicadas al personal docente para conseguir una visión actual y completa del desempeño del curso y así obtener conclusiones acerca del plan de estudios, el desempeño estudiantil, los métodos de enseñanza y el desempeño del personal docente. [1-3].

Introducción

Actualmente la UNAM reporta en la agenda estadística 2016 que la Facultad de Química tiene un ingreso anual de 1372 alumnos de los cuales 630 son mujeres y 742 hombres, mientras que el egreso anual es de 1001 alumnos con 451 mujeres y 550 hombres. En el informe de actividades 2015 se mencionó que del total de alumnos egresados sólo 690 logran titularse. Esto representa un número bajo en comparación a otras Facultades y aunado a esto el informe también menciona que la mayoría de los estudiantes cubre la totalidad de sus créditos en 13 semestres. Esta situación motivó la investigación acerca del estado de la enseñanza de la Química Inorgánica I en las licenciaturas de la Facultad de Química, para obtener algunas conclusiones que permitan conocer y evaluar el estado actual de dicha asignatura. [1-3].

La investigación se apoya en una base de datos ordenados sistemáticamente, que permite ponderar y cuantificar aspectos de operación, eficiencia e implementación de la asignatura dentro del plan de estudios vigente. La base de datos mencionada es obtenida de las evaluaciones actuales realizadas en la Facultad de Química, las cuales consisten en exámenes departamentales de diagnóstico, de conceptos mínimos, de laboratorio y otros parámetros de egreso.

Esta investigación evaluará la pertinencia del plan de estudios, su distribución temática y su factibilidad, con el propósito de realizar un diagnóstico y así tener una sólida fundamentación con la que el personal docente pueda generar una propuesta para un nuevo curso de Química Inorgánica ante un eventual cambio al plan de estudios.

Si se considera que la función docente resulta trascendental para la apropiada formación de los alumnos, resulta pertinente investigar las características del personal docente tales como: preparación, nivel de estudios, participación en labores de investigación entre otros parámetros.

Metodología

Se basará en la aplicación y análisis de encuestas en línea a través de formularios Google al inicio y al término del curso a los profesores. Estas encuestas permitirán saber qué tipo de apoyos didácticos, técnicas de enseñanza e instrumentos de evaluación aplican actualmente los docentes entre otros aspectos. Mediante la plataforma Moodle se diseñarán y aplicarán en línea exámenes departamentales de diagnóstico a los estudiantes con el fin de conocer el rezago en los temas de las asignaturas anteriores a Química Inorgánica I. Posteriormente se analizarán los resultados estadísticos en Excel para realizar un adecuado tratamiento y jerarquizar la información.

Resultados preliminares

Se analiza la relación temática de la Química Inorgánica I con otras asignaturas que se imparten en los Planes de Estudio de las licenciaturas de la Facultad de Química de la UNAM. Las asignaturas de Química General I, Química General II y Estructura de la Materia son antecedentes sugeridos para poder cursar Química Inorgánica I y son de tronco común. La licenciatura en Química es en la que se cursa una mayor cantidad de Inorgánicas las cuales son: Química de Coordinación, Química Organometálica, Química Covalente y Química del Estado Sólido. Los alumnos cursan tres de estas cuatro de manera opcional. Las licenciaturas: Química de Alimentos, Ingeniería Química, Ingeniería Química Metalúrgica y Química Farmacéutico-Biológica sólo toman hasta Química Inorgánica I.

Se presentarán los resultados de los exámenes de diagnóstico correspondientes a los ciclos 2015-1, 2015-2, 2016-1, 2016-2 y 2017-1 (Ver figuras 1 a la 4). Se procesaron los resultados de los exámenes departamentales de diagnóstico de los dos ciclos anteriores y se aplicaron encuestas a profesores para obtener información relevante sobre el desarrollo de los cursos de los cuatro semestres anteriores.

Los resultados de todos los exámenes con los temas por pregunta se comparten con los profesores para que tengan una idea desde el inicio en qué temas tienen mayor problema sus alumnos. En los resultados que se presentan es evidente que en los semestres pares los alumnos obtienen una menor calificación y hay un menor número de participantes. El resultado del examen del ciclo 2015-1 (Figura 1) tiene un comportamiento similar al ciclo 2016-1 (Figura 3) y el del ciclo 2015-2 (Figura 2) al del ciclo 2016-2 (Figura 4). El promedio general de las cuatro evaluaciones es de 6.2, lo cual quiere decir que los alumnos no están llegando con los conocimientos necesarios para poder tener un buen desempeño en la asignatura.

Comparando los resultados con los del examen de conceptos mínimos (Figura 5) que se aplica al final del semestre se observa que, con excepción del semestre 15-1, salieron con una menor calificación a la de inicio de semestre. En el examen de conceptos mínimos participan todos los alumnos a diferencia del examen diagnóstico que es opcional, por lo que podría haber variabilidad aún así los resultados no son muy diferentes a los iniciales. En el cartel se presentará una visión más completa que incluirá todas las evaluaciones realizadas.

Resultados del Examen departamental de diagnóstico de los últimos cuatro semestres.

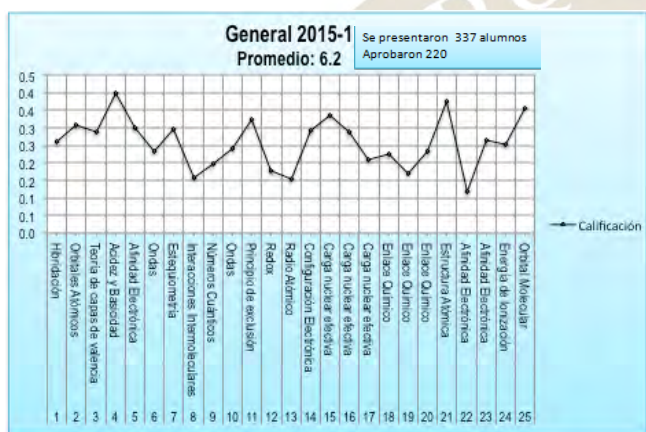


Figura 1. Ciclo 2015-1 Examen con 25 reactivos

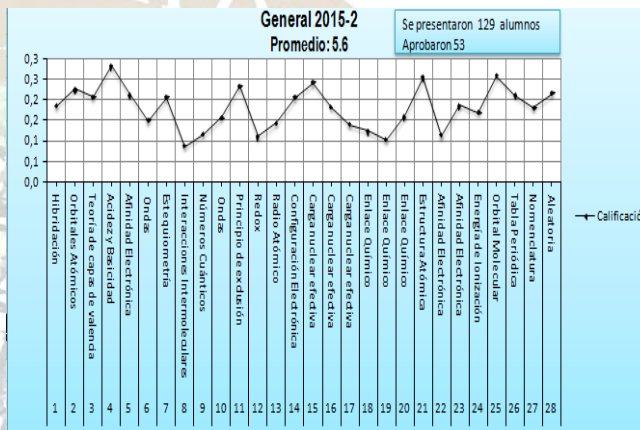


Figura 2. Ciclo 2015-2 Examen con 28 reactivos

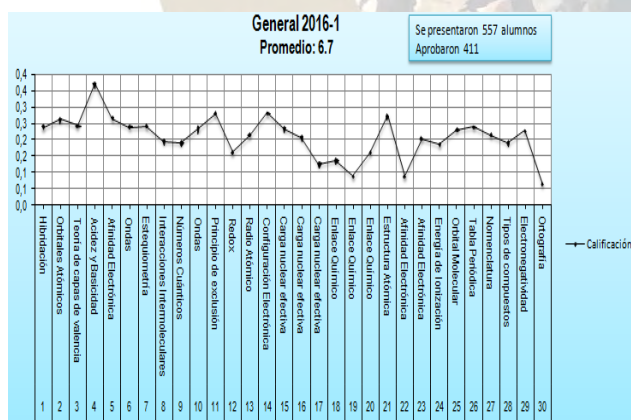


Figura 3. Ciclo 2016-1 Examen con 30 reactivos

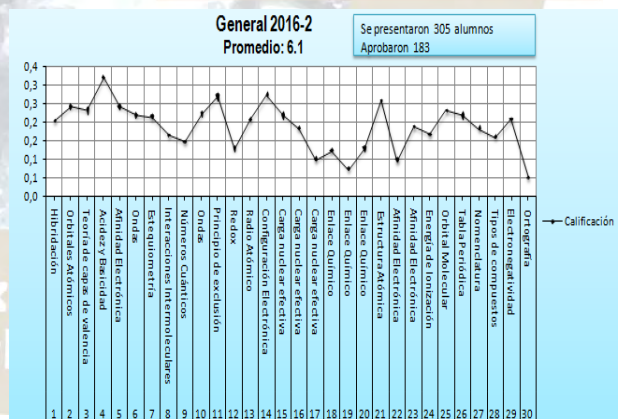


Figura 4. Ciclo 2016-2 Examen con 30 reactivos

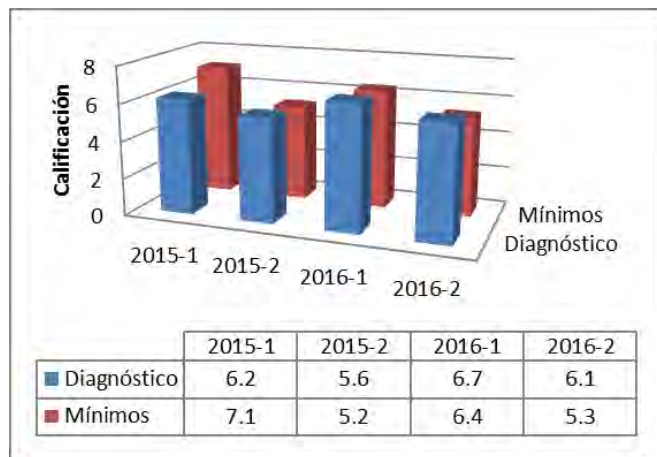


Figura 5. Promedios de Exámenes de diagnóstico y de conceptos mínimos

Conclusiones preliminares.

Los resultados de la aplicación en dos años de exámenes diagnósticos reflejan un inicio difícil para cada curso, teniendo un promedio aproximado de 6.2. Se observa que, en general, en todos los ciclos hay problemas en el tema de ortografía y de Interacciones Intermoleculares. El último tema mencionado es cubierto en la asignatura de Estructura de la Materia. Estos son de los temas base para entender Química Inorgánica I. Los resultados de exámenes mínimos demuestran que hay un serio problema porque los alumnos no terminan con mejores resultados sino al contrario. Para poder

interpretar esto más adecuadamente es necesario disponer de los resultados de todos los exámenes aplicados.

Con las próximas evaluaciones lograremos tener una visión actual y completa del desempeño del curso. Por esto deseo acudir al congreso para presentar mis resultados y tener un intercambio de opiniones con especialistas en educación Química.

Bibliografía

- Informe de Actividades 2015. Facultad de Química UNAM. Dr. Jorge Vázquez Ramos. 22 de junio de 2016. <http://www.quimica.unam.mx/IMG/pdf/informeJVR2015.pdf>. 24/06/2016 3:00hrs.
- Agenda Estadística UNAM 2016, Egreso. Licenciatura. Dirección General de Planeación. Año 2016. <http://www.planeacion.unam.mx/Agenda/2016/disco/#> (Archivo Excel) 24/06/16, 14:20pm.
- Agenda Estadística UNAM 2016, Población escolar. Licenciatura. Dirección General de Planeación. Año 2016. <http://www.planeacion.unam.mx/Agenda/2016/disco/#> (Archivo Excel) 24/06/16, 14:20pm.
- La Química Inorgánica en México y su enseñanza. Liliana Corkidi Blanco. Tesis Facultad de Química UNAM. 1975. 205 páginas.
- Laura J. Fox and Gilliland H. Roehrig. Nationwide Survey of the Undergraduate Physical Chemistry Course. *Journal of Chemical Education*. 2015, 92, 1456-1465.
- Jeffrey R. Raker, Barbara A. Reisner, Sheila R. Smith, Joanne L. Stewart, Johanna L. Crane, Les Pesterfield and Sabrina G. Sobel. Foundation Coursework in Undergraduate Inorganic Chemistry: Results from a National Survey of Inorganic Chemistry Faculty. *Journal of Chemical Education*. 2015, 92, 973-979.
- Jeffrey R. Raker, Barbara A. Reisner, Sheila R. Smith, Joanne L. Stewart, Johanna L. Crane, Les Pesterfield and Sabrina G. Sobel. In-Depth Coursework in Undergraduate Inorganic Chemistry: Results from a National Survey of Inorganic Chemistry Faculty. *Journal of Chemical Education*. 2015, 92, 980-985.

PROTOCOLOS EXPERIMENTALES DE QUÍMICA FORENSE PARA LA LICENCIATURA EN QUÍMICA

Gavilán García Irma C. *, Reyna Pérez Juan Antonio, Cano Díaz G. Susana, López Santiago N Ruth.

Unidad De Gestión Ambiental, Facultad de Química, C.U. Av. Universidad 3000, Coyoacán, 04510, Ciudad de México, México.

*Autor para correspondencia: irmac@unam.mx

RESUMEN

La Ciencia Forense es la rama de la Ciencia Química que se encarga del análisis, clasificación y determinación de aquellos elementos o sustancias que se encontraron en el lugar de los hechos o que pudieran relacionarse con un ilícito; el trabajo de un Químico Forense es el de identificar y caracterizar la evidencia como parte del proceso para resolver un crimen. Este trabajo tiene como objetivo elaborar una propuesta de protocolos experimentales de Química Forense como opción para estudiantes de la licenciatura en Química de la Facultad de Química de la UNAM.



PROTOCOLOS EXPERIMENTALES DE QUÍMICA FORENSE PARA LA LICENCIATURA EN QUÍMICA

Gavilán García Irma C.*, Reyna Pérez Juan Antonio, Cano Díaz G. Susana, López Santiago N Ruth.

Unidad De Gestión Ambiental, Facultad de Química, C.U. Av. Universidad 3000, Coyoacán, 04510, Ciudad de México, México.

*Autor para correspondencia: irmac@unam.mx

RESUMEN

La Ciencia Forense es la rama de la Ciencia Química que se encarga del análisis, clasificación y determinación de aquellos elementos o sustancias que se encontraron en el lugar de los hechos o que pudieran relacionarse con un ilícito; el trabajo de un Químico Forense es el de identificar y caracterizar la evidencia como parte del proceso para resolver un crimen. Este trabajo tiene como objetivo elaborar una propuesta de protocolos experimentales de Química Forense como opción para estudiantes de la licenciatura en Química de la Facultad de Química de la UNAM.

INTRODUCCIÓN

La Química enfocada en el quehacer forense, aporta una de las herramientas más poderosas utilizadas en cualquier investigación: el análisis químico, al utilizar métodos de identificación y cuantificación de una gran variedad de matrices.

Las principales metas de la Química Forense son: conocer los componentes y concentración de una muestra específica y determinar el origen dicha muestra. El área forense es una de las muchas opciones que puede optar un profesional de la Química y dentro de sus principales tareas se encuentra: la identificación y análisis de evidencias recolectadas en una escena del crimen, con el fin de aportar elementos para la toma de decisiones basadas en el análisis forense. Con base en lo anterior creemos que es de suma importancia introducir los temas relacionados con Química Forense en el plan de estudios de la licenciatura en Química, por lo cual el presente trabajo tiene el objetivo de diseñar una serie de protocolos experimentales dirigidos al desarrollo de habilidades deseadas en un Químico Forense. Aunado a dicho objetivo el reto también consistió en diseñar pruebas con carácter presuntivo, además de ser rápidas y de bajo costo. Hasta el momento se han desarrollado protocolos de identificación de sustancias controladas y de indicios físicos.

OBJETIVO

Este trabajo tiene como objetivo elaborar una propuesta de protocolos experimentales de Química Forense como opción para estudiantes de la licenciatura en Química de la Facultad de Química de la UNAM, donde apliquen sus conocimientos en conjunto para analizar evidencias provenientes de una escena de un acto delictivo.

METODOLOGÍA

La metodología que se siguió consistió en los siguientes pasos:

1. Diseño del protocolos para el análisis de sustancias controladas en base a la legislación nacional, las cuales consistieron en la identificación de grupos funcionales de las principales drogas.
2. Diseño de los protocolos para la identificación de muestras de polímeros, tintas y fibras naturales y sintéticas, mediante el análisis de sus propiedades fisicoquímicas.
3. Reproducción de los protocolos y registro de los resultados obtenidos.

A continuación se describe, brevemente por cuestión de espacio, cada una de las etapas, cabe señalar que hasta el momento se tiene un avance del 80 %, se espera presentar el trabajo completo para la fecha del evento.

Diseño del protocolos para el análisis de sustancias controladas

Uno de los métodos más socorridos para la identificación de drogas, y en el que se basa el primer protocolo, es el uso de pruebas a la gota, que consisten en reacciones químicas cualitativas, sencillas e inmediatas, basadas en la formación de compuestos coloridos que indican la presencia de diversos grupos funcionales en una muestra analizada y sirven como identificación preliminar. La prueba diseñada se detalla a continuación:

1. Selección de la morfina como sustancia controlada y las pruebas de identificación de ésta.
2. Identificar sustancias en cuya estructura se encuentra presente un grupo fenol, para nuestro caso los análogos estructurales a estudiar fueron acetaminofén, vainillina y 2-fenilfenol.
3. Preparación de las muestras patrón y de los reactivos (cloruro férrico y ácido nítrico), así mismo se realizará la optimización de las pruebas propuestas

a) Prueba de cloruro férrico

Las disoluciones de cloruro férrico (FeCl_3) a baja concentración se utilizan para identificar fenoles por formación de una coloración azul, verde o morada, aunque también es posible que reaccione con enoles y otras sustancias que no poseen grupos fenólicos en su estructura. Esta prueba es la más socorrida en la identificación de morfina, reportándose un límite de detección para morfina monohidratada de 200 μg . En la tabla 1 se presentan algunos de los resultados.

b) Prueba de ácido nítrico

El ácido nítrico concentrado (HNO_3) se utiliza como revelador de fenoles, es indicativo de la existencia de este grupo funcional con la formación de precipitado rojo, amarillo o café que se disuelve en el ácido confirniéndole color a la disolución. Se proponen varios mecanismos de acción que resultan en la generación de un compuesto colorido, uno de ellos es la formación de nitroderivados en posición *para* respecto al grupo hidróxilo y la posterior generación de derivados indofenólicos coloridos. En la tabla 1 se presentan algunos de los resultados.

Tabla 1. Resultados de las pruebas de identificación seleccionadas.

Diseño de los protocolos para la identificación de muestras de polímeros

Las evidencias denominadas indicios físicos son pequeños fragmentos de materiales que se transfieren entre todos los elementos relacionados en el hecho que es objeto de investigación criminal, donde el principal objetivo del análisis es demostrar el origen de la misma. Las pruebas para identificación de polímeros propuestas están diseñadas para la identificación de polipropileno (PP), poliestireno (PS), nylon, polietileno (PE), poliuretano, poli(tereftalato de polietileno)

PRUEBAS			
Reactivo selectivo	Ácido nítrico	Cloruro férrico	
Concentración óptima de reactivo	30%	0.1 M	
Cantidad máxima necesaria de reactivo	2 gotas	2 gotas	
Tiempo máximo de espera	3 minutos	2 minutos	
Color desarrollado	Vainillina	Naranja	Azul-verde
	Acetaminofén	Rojo-naranja	Azul-violeta
	2-Fenilfenol	Rojo-café	Verde (disuelto en etanol)

(PET) y poli(cloruro de vinilo) (PVC). La prueba se detalla a continuación:

1. Realizar pruebas de densidad para identificar polímeros.

2. Realizar pruebas de combustión como identificación de polímeros.
- a) Clasificar muestras de polímeros a partir de las pruebas llevadas a cabo.

Pachuca, Hidalgo

b) Prueba de densidad

Esta prueba se llevó a cabo mediante el método de flotación en disoluciones de diferentes densidades, algunos de estos resultados se presentan en la tabla 2. En base a los resultados de esta prueba, es posible diferenciar entre distintos polímeros en función de su comportamiento en las disoluciones preparadas y en base a los valores reportados en la literatura, en este caso la densidad del polímero 1 está en el rango entre 0.97 y 1.08 g/cm^3 (teórica poliestireno: 1.05-1.13 g/cm^3); la densidad del polímero 2 está en el rango entre 1.31 y 1.43 g/cm^3 (teórico PET 1.33-1.48 g/cm^3) y la densidad del polímero 3 está en el rango entre 0.89 y 0.97 g/cm^3 (0.91-1.00 g/cm^3).

Tabla 2.

Disolución	Densidad (g/cm^3)	Polímero 1		Polímero 2		Polímero 3	
		Flota	Sumerge	Flota	Sumerge	Flota	Sumerge
60 % isopropanol en agua	0.89		X		X		X
20 % isopropanol en agua	0.97		X		X	X	
10 % sosa en agua	1.08	X			X	X	
20 % sosa en agua	1.16	X			X	X	
50 % sosa en agua	1.31	X			X	X	
Sosa	1.43	X		X		X	

Resultados de la prueba de densidad.

c) Prueba de combustión

Este tipo de prueba es destructivo y también de carácter preliminar. El objetivo de este análisis es la observación y de las diferentes muestras al someterlas a una flama: si se reblandece o no, si desprende humo, si se auto extingue o sigue ardiendo después de alejarla de la flama, cómo es el residuo que queda tras la combustión, etc. y comparar dichas observaciones con las características reportadas en la literatura y las posibles estructuras para cada polímero.

CONCLUSIONES

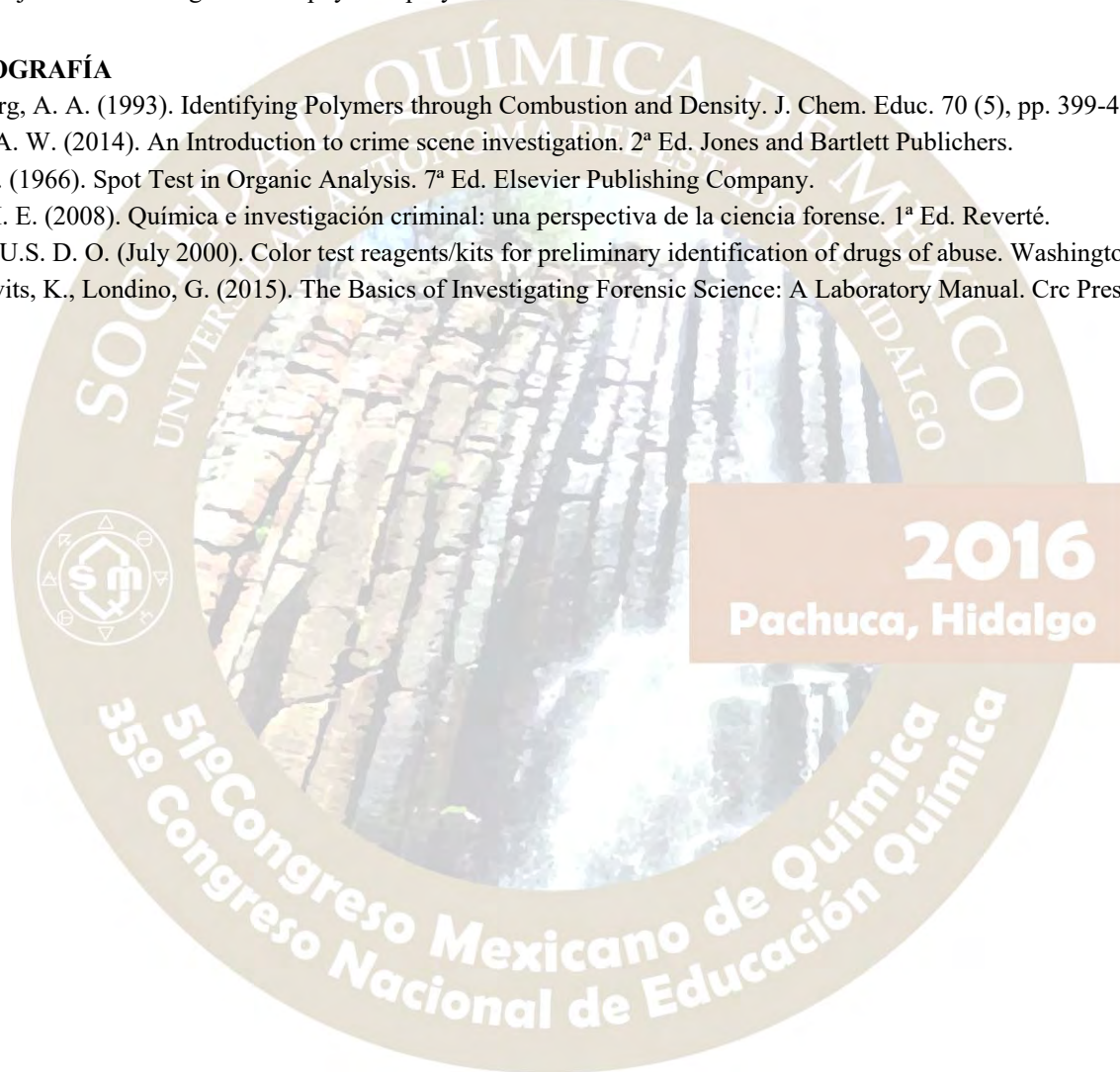
Es posible llevar a cabo protocolos experimentales de Química Forense como opción para estudiantes de la licenciatura en Química de la Facultad de Química de la UNAM. Los resultados muestran, que se puede aplicar las pruebas a la gota para la identificación de sustancias controladas a la identificación de otras moléculas siempre y cuando presenten el mismo grupo funcional. Así mismo, es posible diferenciar diferentes compuestos con la misma prueba en base a los colores desarrollados por cada una de ellas. Para el caso de evidencias físicas, en particular el protocolo propuesto permite identificar diferentes tipos de polímeros a partir de pruebas en conjunto por exclusión y comparación basado en las propiedades fisicoquímicas reportadas en la literatura.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo fue realizado gracias al apoyo del proyecto PAPIMEcon clave PE201516 de la DGAPA de la UNAM.

BIBLIOGRAFÍA

- Blumberg, A. A. (1993). Identifying Polymers through Combustion and Density. *J. Chem. Educ.* 70 (5), pp. 399-403.
- Dutell, A. W. (2014). *An Introduction to crime scene investigation*. 2ª Ed. Jones and Bartlett Publishers.
- Feigl, F. (1966). *Spot Test in Organic Analysis*. 7ª Ed. Elsevier Publishing Company.
- Johl, M. E. (2008). *Química e investigación criminal: una perspectiva de la ciencia forense*. 1ª Ed. Reverté.
- Justice, U.S. D. O. (July 2000). *Color test reagents/kits for preliminary identification of drugs of abuse*. Washington, DC
- Mirakovits, K., Londino, G. (2015). *The Basics of Investigating Forensic Science: A Laboratory Manual*. Crc Press.



El uso de las TICs (Tecnologías de Información y Comunicaciones) como herramienta práctica de la enseñanza y aprendizaje en Química

Maricarmen Pérez Carrasco, Albán Sánchez Sánchez, Rocio López Leal, Brenda Lorely Saldaña Yañes, María Virginia Suárez Pedraza
Licenciatura en Química Industrial. Facultad de Ciencias Básicas, Ingeniería y Tecnología – Universidad Autónoma de Tlaxcala.
maricarmenperez01@gmail.com

RESUMEN

La creación de Blogs electrónicos mediante herramientas prediseñadas es una manera muy factible de exponer un tema a la comunidad estudiantil. Es una forma práctica de organizar información recabada de distintas fuentes que, en muchos casos no está disponible para todo público. Los estudiantes que consultan estos Blogs pueden acceder fácilmente a información útil, clara y confiable, debido a que todos estos artículos cuentan con sus respectivas referencias y permite seleccionar de aquellas que cubren los requerimientos solicitados.



EL USO DE LAS TICS (TECNOLOGÍAS DE INFORMACIÓN Y COMUNICACIONES) COMO HERRAMIENTA PRÁCTICA DE LA ENSEÑANZA Y APRENDIZAJE EN QUÍMICA

Maricarmen Pérez Carrasco, Albán Sánchez Sánchez, Rocio López Leal, Brenda Lorely Saldaña Yañes, María Virginia Suárez Pedraza
Licenciatura en Química Industrial. Facultad de Ciencias Básicas, Ingeniería y Tecnología – Universidad Autónoma de Tlaxcala.
maricarmenperez01@gmail.com

RESUMEN

La creación de Blogs electrónicos mediante herramientas prediseñadas es una manera muy factible de exponer un tema a la comunidad estudiantil. Es una forma práctica de organizar información recabada de distintas fuentes que, en muchos casos no está disponible para todo público. Los estudiantes que consultan estos Blogs pueden acceder fácilmente a información útil, clara y confiable, debido a que todos estos artículos cuentan con sus respectivas referencias y permite seleccionar de aquellas que cubren los requerimientos solicitados.

INTRODUCCIÓN

La herramienta **Blogger** es una plataforma en internet que brinda la posibilidad de crear una página web de manera gratuita, sin necesidad de conocimientos en el área de programación. Gracias al internet, conectar personas ahora es mucho más sencillo y también lo es la búsqueda de información para distintos objetivos, no obstante, en algunos casos la información encontrada es incompleta. En el presente trabajo se expone un caso que aborda el acceso a información relacionada con instrumentos de laboratorio, de los cuales se encuentran datos relevantes y variados referentes a un tema en específico, para ello se consultaron diversas fuentes con contenido relacionado al polarímetro y bajo la asesoría de un profesor se construyó un resumen general que presente la información de manera clara; posterior a esto, publicarla en dicha plataforma.

El ejemplo de éste trabajo es un blog que trata de polarimetría. El polarímetro es un instrumento de laboratorio utilizado para medir la rotación óptica de una sustancia, determinar su concentración entre otros usos. Se requiere saber óptica para entender su funcionamiento y los manuales disponibles están, en su mayoría, en un idioma diferente al español. Así que generar un artículo referente a esto resultará útil para quienes necesiten información de polarimetría, óptica, sustancias ópticamente activas, entre otras o que necesiten un complemento para las clases de todos los días, pues es información amplia y clara.

EXPOSICIÓN

Mediante la creación de páginas web, la información recabada en investigaciones de carácter científico puede ser publicada y de fácil acceso para un gran número de estudiantes, los cuales con cada blog tienen la posibilidad de conocer más sobre temas variados referentes a su disciplina. Tal es el caso de éste ejemplo. Un blog de carácter científico útil para la enseñanza de un instrumento de laboratorio.

Ésta herramienta didáctica resulta útil tanto para el aprendizaje autónomo, como para el desarrollo del alumno, ya que él mismo puede generar éstos blogs enriqueciendo su acervo y fomentando la solidaridad con los alumnos que ni siquiera conocen, pero son unidos por un mismo fin.

MÉTODO

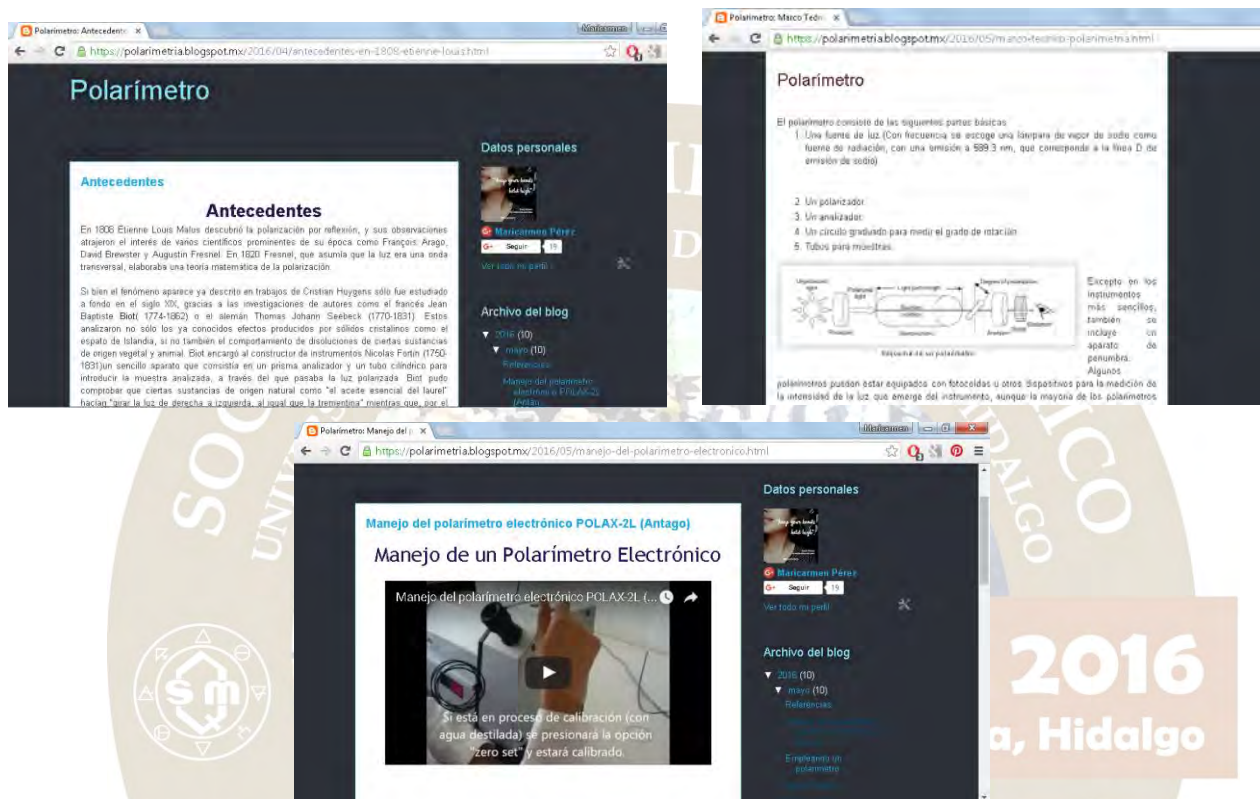
Como primera opción es necesario que el alumno seleccione un tema de interés, del cual la oferta no se considera suficientemente rica, de esta manera fomentará su curiosidad e interés por la ciencia; posterior a esto mediante técnicas de investigación recabará información relevante acerca del tema. Utilizará sus conocimientos en selección de información y análisis de contenido. Una vez localizado, leído y analizado toda la información que logró recopilar generará un resumen con la ayuda de un tutor que verifique la importancia de cada punto desarrollado en el resumen. Se volverá competente para organizar las ideas y expresarlas eficientemente; pues al estar publicado a todo público, todo público debe ser capaz de entenderlo. Utilizará más material referente al tema a tratar, generará v ideas de apoyo o actividades extra, lo cual hará que busque maneras diferentes de expresar una idea, favoreciendo el desenvolvimiento del alumno en temas que domina.

Una vez organizado y estructurado todo el material se revisará cuantas veces sea necesario con el fin de encontrar huecos que el autor no pudo aclarar, los cuales se desglosarán de manera íntegra. Añadirá la bibliografía respectiva, respetando las reglas de la Asociación Americana de Psicología para citar artículos, las cuales las practicará de manera constante con cada trabajo

publicado. Por último, llevará su trabajo al internet mediante la ayuda de una plataforma, ejemplo Blogger®, todo el material de apoyo se subirá a distintos sitios, dependiendo del tipo de contenido, añadirá enlaces externos y distintos sitios de consulta para quienes lo necesiten, revisando constantemente la actividad en cada uno de ellos.

RESULTADOS

La publicación de éste blog ha alcanzado un total de 288 visitas en un periodo de dos meses y cada día incrementa éste número; de igual manera que incrementa el número de estudiantes beneficiados con la información.



DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Tener un sitio de consulta de éste tipo resulta de gran utilidad debido al fácil acceso que se tiene a él, a la práctica organización de la información y al enriquecimiento que el estudiante tiene con cada blog.

Resulta una herramienta mucho más útil en el Laboratorio de Investigación Básica, dónde además de obtener el conocimiento relacionado a los materiales de laboratorio, ésta información se encuentra con fácil acceso y organizada de manera eficiente., evitando la pérdida de documentos y facilitando su consulta.

Para los estudiantes, la creación de éste tipo de herramientas, no es una tarea sencilla. Ya que necesita mucha dedicación para encontrar contenido de calidad, revisarlo y organizarlo. Es una tarea que al llevarse a cabo en equipo favorece el desarrollo de éste valor y de la responsabilidad, pues es contenido que muchos más estudiantes consideran confiable. Permite al estudiante desarrollar sus habilidades de expresión oral y escrita. Cumple con el desarrollo de competencias analíticas y su inclusión al manejo de equipo de cómputo, para crear archivos que sean agradables a la vista de quien lo consulta y para realizar los videos de apoyo.

CONCLUSIONES

1. Se generó un blog de consulta relacionado con equipo básico a emplear en Laboratorio de Investigación Básica.

2. La elaboración de un blog de consulta es una actividad que permite a los estudiantes desarrollar diferentes competencias útiles en el área de la Química.
3. La existencia de blogs de consulta es una herramienta de gran utilidad para la enseñanza y aprendizaje de la Química debido a su facilidad de acceso y contenido claro.

BIBLIOGRAFÍA

- Ávila Carhuallanqui, G. M. (2008). *Polarimetría*. Obtenido de Scribd: <https://es.scribd.com/doc/33432223/Infor-de-Polarimetros-Finally#scribd>
- Aznar, J. P. (20 de Mayo de 2016). *Importante Polarímetro Franz Schmidt & Haensch Con Trípode. Alemania, Finales S. XIX*. Obtenido de Art & Antiques: <http://www.antiguedadestecnicas.com/productos/A-996.php>
- Higson, S., & Balderas, P. (2007). *Química Analítica*. India: Mc Graw Hill.
- Instrumentos y Aparatos para Análisis Fisicoquímicos*. (2007 de Julio de 2007). Obtenido de Aduanas México: http://www.aduanas-mexico.com.mx/cgi-bin/ctarnet/notas_ex/not_9027.html
- Tomé López, C. (26 de Mayo de 2015). *El omnipresente Polarímetro*. Obtenido de Cuaderno de Cultura Científica: <http://culturacientifica.com/2015/05/26/el-omnipresente-polarimetro/>
- Willard, H. H., Merritt, L. L., & Dean, J. A. (1981). *Métodos Instrumentales de Análisis*. España: Compañía Editorial Continental.



2016
Pachuca, Hidalgo

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE HIDALGO
35º Congreso Nacional de Educación Química
51º Congreso Mexicano de Química

DISEÑO, ELABORACIÓN Y APLICACIÓN DE MATERIAL LÚDICO PARA FORTALECER EL APRENDIZAJE EN LA ASIGNATURA: ESTRUCTURA DE LA MATERIA PARA LA CARRERA INGENIERÍA QUÍMICA. UN ESTUDIO ESTADÍSTICO.

Adriana Jaramillo Alcantar², Rosario García Mayo², Q. Lidia Elena Ballesteros Hernández¹, Dra. Laura Bertha Reyes-Sánchez¹,
M en C Marina Lucía Morales-Galicia¹

¹Profesores adscritos al Departamento Ciencias Químicas, ²Alumnas de la carrera Ingeniería Química. Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán-UNAM. Av. 1° de Mayo s/n. Santa María las Torres. Cuautitlán Izcalli. Estado de México CP 54740
mmoralesg40@hotmail.com, lidlebah@hotmail.com, jaadriana123@gmail.com

Resumen:

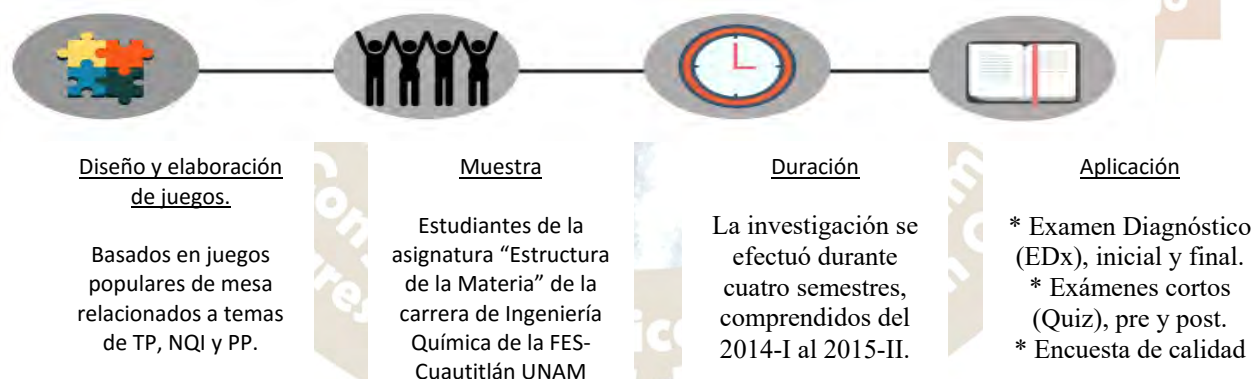
La presente investigación se enmarca en un conjunto de actividades educativas consistentes en la aplicación de una serie de juegos educativos cuyo diseño y elaboración se basaron en algunos juegos populares de mesa, adaptándolos como herramienta de los procesos de enseñanza y aprendizaje de temas relevantes como: Tabla Periódica (TP), Propiedades Periódicas (PP) y Nomenclatura Química Inorgánica (NQI). Se empleó la estadística inferencial como medio de análisis lo que permitió comprobar que la implementación de los juegos didácticos fue significativa para el aprendizaje.

1. Introducción

Actualmente los estudiantes universitarios del área de la química requieren de otras formas de aprendizaje, dados los distintos distractores que los rodean, es por ello que los docentes buscan otros recursos didácticos, entre las que se encuentran los juegos lúdicos.

En los últimos años, el uso de estos recursos ha proliferado, como muestra el gran número de propuestas que se encuentran en la literatura sobre el tema. Su empleo se debe a la potencialidad didáctica que tienen los juegos y a las características que muestran, entre las que destacan: fomentar la motivación de los estudiantes, promover la creatividad, la imaginación, el aprendizaje espontáneo así como permitir que el estudiante participe de una forma activa en el proceso de aprendizaje (Bernal, Franco, Oliva, 2012b)

2. Metodología



Para llevar a cabo la dinámica se contaba con dos grupos los cuales se distinguieron de la siguiente manera: Grupo Testigo (GT): Aquél donde no sólo se aplicó el EDx inicial y final

Grupo Estudio (GE): Aquél donde se implementaron las actividades (Aplicación de exámenes, juegos didácticos y encuestas)

Un panorama general del proceso efectuado en la dinámica, se muestra en la siguiente figura.

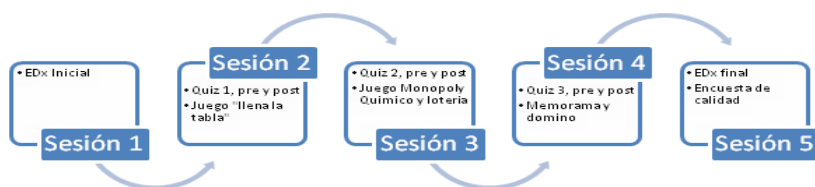
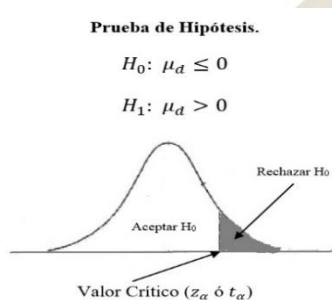


Figura 1. Descripción de Actividades Realizadas por Sesión en el Grupo Estudio.

3. Resultados



GRUPO	n	z _α ó t _α	EDx	Quiz 1	Quiz 2	Quiz 3
GE4-1	31	1.645	13.070	-	2.611	2.452
GT4-1	36	1.645	9.721	-	-	-
GE4-2	4	2.353	3.256	5.166	1.731	1
GE5-1	23	1.717	7.655	4.990	6.43	-
GT5-1	21	1.725	2.981	-	-	-
GE5-2	11	1.812	4.766	5.777	5.590	3.318

Tabla 1. Resumen de Promedios de Calificaciones para los Semestres Trabajados

Tabla 2. Resumen de Valores de zc y tc

Grupo ⁴	EDx		Quiz 1		Quiz 2		Quiz 3	
	Inicial	Final	Pre	Post	Pre	Post	Pre	Post
GE4-1	5.15	7.74	5.15	-	7.72	8.69	8.18	8.83
GT4-1	6.14	7.79	-	-	-	-	-	-
GE4-2	5.91	6.91	4.50	6.13	9.18	9.20	7.86	9.29
GE5-1	5.44	7.50	6.63	7.65	7.34	9.15	-	-
GT5-1	4.23	4.78	-	-	-	-	-	-
GE5-2	4.09	5.72	4.68	6.77	6.66	8.18	5.19	7.01

Nota: El símbolo - indica que no se realizaron los cuestionarios,

* Valores extraídos de • Aguilar, M. A., Altamira, I. J., García L. O. (2013). Formulario de estadística para administración, contaduría e informática (tercera ed.). México: UNAM. Acorde a los resultados obtenidos del EDx inicial y final para los grupos de estudio, se presentó un aumento en el promedio de calificaciones, además del avance significativo comprobado con las pruebas de hipótesis. No obstante, las secciones del EDx donde existió un menor promedio de calificaciones fue en NQI, lo que remarcó lo complicado de este tema para los estudiantes. En los Quiz, en general existió un incremento paulatino en la media de calificaciones del pre y post, por lo que en el análisis estadístico se rechazó Ho. Entonces se asumió que el uso de los juegos didácticos como una herramienta para fortalecer el aprendizaje de los alumnos es más efectiva cuando se trata del aprendizaje a corto plazo, ya que al aplicar los Quiz fue donde se observó un mayor aumento en el promedio de calificaciones para todos los grupos.

⁴GE4-1 y GT4-1 (Grupo de estudio y testigo semestre 2014-I), GE4-2 (Grupo en estudio semestre 2014-II), GE5-1 y GT5-1 (Grupo en estudio y testigo semestre 2015-I), GE5-2 (Grupo en estudio semestre 2015-II)

De acuerdo a las desviaciones estándar (s) obtenidas para los grupos estudio, hubo un decremento al contrastar los cuestionarios iniciales con los finales, lo que corroboró la homogenización del conocimiento con la aplicación de los juegos didácticos. En el GE5-1, por motivos de tiempo, sólo se logró aplicar Quiz 1 y Quiz 2. Los estudiantes tuvieron en ambos Quiz un incremento de calificaciones pre y post. En este semestre se obtuvieron los mejores resultados y se asume a la experiencia que se adquirió en cuanto a la implementación de la estrategia didáctica.

De acuerdo a las encuestas realizadas en los grupos GE5-1 y GE5-2 los alumnos opinaron que los temas abordados en los juegos didácticos fueron regularmente apropiados, así como más del 30% creen que les ayudaron mucho a reafirmar ciertos conceptos. En general, se obtuvo una buena aceptación del material didáctico por parte de los estudiantes.

4. Conclusiones

Al evaluar estadísticamente, a partir de las pruebas de hipótesis demuestran que hubo un impacto significativo al utilizar los juegos didácticos para fortalecer el aprendizaje de los alumnos a corto plazo en los temas TP, PP y NQI, en la asignatura Estructura de la Materia de la carrera Ingeniería Química. Se diseñó y elaboró material lúdico como fue: llena la tabla, monopoly químico, lotería, domino y memorama, relacionado a conceptos básicos del área de la química: TP, NQI y PP. Finalmente, los resultados de las encuestas de opinión del material lúdico aplicado, demuestran que la mayoría de los alumnos coinciden en que las actividades fueron divertidas, adecuadas, y les ayudaron a reafirmar conocimientos.

Al implementar los juegos didácticos, genera que los estudiantes se apropien de los conceptos básicos en TP, PP y NQI. Sin embargo, se puede extrapolar para otros temas, tal como lo describen Bernal, M. S., Franco, M. A., Oliva, M. J. (2012a). Es por ello que se invita a los profesores a combinar estas estrategias metodológicas diferentes a las enseñanzas tradicionales que permiten más la participación del estudiante en su propio proceso de formación y adquisición del conocimiento.

5. Bibliografía

- Aguilar, M. A., Altamira, I. J., García L. O. (2013). Formulario de estadística para administración, contaduría e informática (tercera ed.). México: UNAM.
- Bernal, M. S., Franco, M. A., Oliva, M. J. (2012a). Una revisión bibliográfica sobre el papel de los juegos didácticos en el estudio de los elementos químicos. Primera parte: los juegos al servicio del conocimiento de la Tabla Periódica. *Educación Química, XXIII (3)*, 338- 345
- Bernal, M. S., Franco, M. A., Oliva, M. J. (2012b). Una revisión bibliográfica sobre el papel de los juegos didácticos en el estudio de los elementos químicos. Segunda parte: los juegos al servicio de la comprensión y uso de la tabla periódica. *Educación Química, XXIII (4)*, 474-481
- Nieves, A. y Domínguez, F. (2010). Probabilidad y estadística para ingeniería: un enfoque moderno. México: Mc Graw Hill.

USO DE LA MULTIMEDIA PARA LA ENSEÑANZA DEL LABORATORIO DE CIENCIA BÁSICA I PARA LA LICENCIATURA EN QUÍMICA

Roxana Acevedo Nicolás², Dra. Laura Bertha Reyes-Sánchez¹, Dr. Julio César Botello Pozos¹, IQ. Daniel Mauricio Vicuña Gómez, M en C Marina Lucía Morales-Galicia¹. ¹Profesores adscritos al Departamento Ciencias Químicas. ²Estudiante de la Licenciatura en Química.

Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán-UNAM. Av. 1° de Mayo s/n. Santa María las Torres. Cuautitlán Izcalli. Edo. Méx. C.P. 54740

mmoralesg40@hotmail.com, Rox_Q32@outlook.com, jcbotell@hotmail.com

Resumen.

Debido a los avances tecnológicos, la sociedad se ve más interesada y estimulada por lo visual, ésta es una buena forma de motivar a los estudiantes en el aprendizaje de las ciencias. Los alumnos que cursan la asignatura de Ciencia Básica I, de la carrera de Química, integran un grupo heterogéneo ya que provienen de diferentes bachilleratos. Con el propósito de homologar e incentivar al estudiante en el conocimiento se ha realizado material didáctico en formato multimedia.

1. Introducción.

Teléfonos inteligentes, WhatsApp, tablets, wifi, son términos relativamente nuevos; debido a los avances tecnológicos la sociedad se ve más interesada y estimulada por lo visual, esta es una buena manera de motivar a los estudiantes en el aprendizaje de las ciencias, Dado que los modelos de enseñanza han variado en los últimos tiempos y el estilo de aprendizaje para cada estudiante es diferente, es necesario diseñar herramientas de aprendizaje donde los alumnos se preocupen menos por la adquisición memorística de los conocimientos y sean más motivados por la construcción significativa de los mismos.

El motivo por el cual se vislumbra un gran potencial en el uso de las tics es debido a sus características: interactividad e interconexión, instantaneidad, elevados parámetros de calidad en imagen y sonido, digitalización, penetración en todos los sectores: culturales, económicos, educativos, industriales, y más. Este modelo tecnológico permite al docente ser la guía de modo que el alumno genera su propio conocimiento expresivo y participativo en el aula.

La implementación de estos instrumentos didácticos en el aula tiene como consecuencia que el alumno se muestre interesado en el aprendizaje de forma amena y divertida al usar recursos tales como: videos, textos interactivos (multimedia), además fomenta el trabajo en equipo al intercambiar ideas y experiencias de la información y provee el conocimiento en conjunto y la socialización,

La importancia de la multimedia en la educación, en particular en la enseñanza de la ciencia, permite crear nuevos materiales didácticos, ajusta los contenidos, contextos y las diferentes situaciones de aprendizaje a la diversidad e intereses del estudiante, contribuye a la comprensión de los conceptos que no pueden ser observables a simple vista y colabora en los proceso de enseñanza y de aprendizaje para los alumnos.

El laboratorio ciencia básica i para la carrera de química, de la facultad de estudios superiores cuautitlán, se imparte en el primer semestre del plan de estudios. Los alumnos que ingresan, provienen de distintas escuelas de bachillerato por lo que se requiere reforzar temas como: metodología de investigación científica, reglas para escribir las diferentes fuentes de consulta y reacciones químicas. El laboratorio al que se hace referencia, es netamente experimental, los conocimientos teóricos están vinculados hacia la parte experimental e incluso como escribir o redactar un protocolo experimental y un informe de trabajo. El material didáctico que se presenta pretende ser un instrumento en la enseñanza que motive el aprendizaje de forma amena e interesante para el alumno.

2. METODOLOGÍA

El trabajo se elaboró en modalidad multimedia. Se realizó la búsqueda, selección y síntesis de información bibliográfica, hemerográfica así como de fuentes de consulta en sitios web relacionadas con los temas:

- Metodología de la Investigación Científica
- Fichas de registro
- Reacciones química
- Reglas básicas para escribir fuentes de consulta tales como: libros, artículos científicos impresos y digitales y sitios web en estilo APA

Los temas propuestos se organizaron en bloques de quince a veinte diapositivas, para evitar la saturación de información al alumno y los textos se escribieron en diversos colores para atraer su atención. Asimismo, en cada diapositiva se incorporaron imágenes, para darle mayor atractivo visual a la exposición.

En cada tema, se propusieron algunos ejemplos y ejercicios para fomentar la participación en clase de los alumnos, intercambiar ideas entre compañeros para lograr una mayor comprensión de los conceptos aquí descritos. Se incorporaron videos en el tema reacciones químicas con la finalidad de que el alumno visualice mejor los conceptos.

Al final de cada bloque se proporcionaron las fuentes de consulta utilizadas para facilitar la búsqueda si el alumno desea profundizar en el tema. En otro apartado se colocaron las respuestas a los ejercicios propuestos.

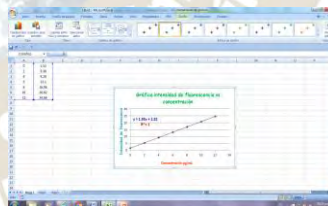
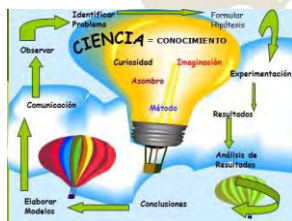
Metodología de la Investigación Científica, conformado por seis bloques: Bloque I: Ciencia, Bloque II: Metodología de la investigación (tipos de técnicas y fuentes de información); Bloque III: Método científico; Bloque IV: Método científico experimental y etapas; Bloque V: Requisitos para la escritura de un protocolo y un informe experimental; Bloque VI: Herramientas básicas para determinar los coeficientes de regresión lineal: uso de Excel.

Fichas de registro, constituido por cuatro bloques: Bloque I: Recintos informativos; Bloque II, Fichas bibliográficas y hemerográficas; Bloque III: Fichas de trabajo, cita textual y de resumen; Bloque IV: Ejercicios propuestos.

Reacciones Químicas, organizado por seis bloques: Bloque I: Introducción, cambios químicos en la materia y ejemplos mediante la incorporación de videos; Bloque II: Concepto de reacción, ecuación química, elementos para escribir una reacción química e importancia; Bloque III: Reacciones químicas de síntesis, descomposición, ejemplos de aplicaciones en la vida cotidiana y ejercicios propuestos; Bloque IV: Reacciones químicas de simple, doble desplazamiento y ejemplos de aplicaciones en el entorno, ejercicios propuestos; Bloque V: Reacciones de tipo óxido-reducción, conceptos: oxidación, reducción, agente oxidante, agente reductor, iones espectadores, características de los procesos de oxidación-reducción utilización de video para visualizar las definiciones antes mencionadas, aplicaciones, ejercicios propuestos

Reglas básicas para la escritura de fuentes de consulta, estilo APA, formado por cinco bloques: Bloque I: Introducción, tipos de estilos utilizados, importancia de las reglas APA, concepto de bibliografía y referencia bibliográfica; Bloque II: Reglas básicas para la escritura de una fuente de consulta: libros, formato básico de un libro, ejemplos que visualizan la aplicación de las reglas APA en documentos tales como: libros con un autor y más de dos autores; Bloque III: Reglas básicas para la escritura de una fuente de consulta: revista impresa, digital y sitios web, formato básico de una revista impresa y digital, tipos de localizadores digitales (qué son, para qué sirve, ubicación en los documentos digitales y sitios web), ejemplos ilustrativos de la aplicación de las normas APA en revistas impresas, digitales y sitios web; Bloque V: Ejercicios propuestos.

Materiales utilizados: PC, Programa Excel, información bibliográfica, hemerográfica así como de fuentes de consulta en sitios web, videos, CD.



3. Conclusiones

Con la elaboración de este material se facilitará al alumno una herramienta para que dedique mayor tiempo a la elaboración del protocolo de trabajo experimental y la realización de la actividad práctica en el laboratorio que conforman dos aspectos importantes en la evolución del Laboratorio Ciencia Básica I.

4. Bibliografía

Cabero, J., Duarte, A. (1999). Evaluación de medios y materiales de enseñanza en soporte multimedia. Pixel-Bit. *Revista de Medios y Educación*, 13, 23-45. Recuperado de: <http://cvonline.uaeh.edu.mx/Cursos/ObjetosAprendizaje/PDF/Lectura1U02.pdf>

León, M. J. y Tapia, R. E. (2013). Educación con TIC para la sociedad del conocimiento. *Revista Digital Universitaria*. 14 (1), 1-12. Recuperado de: <http://www.revista.uman.mx/vol.14/num1/art16/art16.pdf>

Guerra, M. y Peña, S. (2010). *Manual de publicaciones de la American Psychological Association* (3ª ed.). México: Manual Moderno.

Jiménez, C. J. (2011). *Metodología de la investigación*. (2ª ed.). México: Mc Graw Hill.

Herrera, V, M. A. (2008). *Métodos de investigación*. (2ª ed.). México: Esfinge



UN LIBRO DE TERMODINÁMICA

Adolfo Eduardo Obaya Valdivia, Yolanda Marina Vargas Rodríguez, Camacho González Oyuki, Carlos Uriel Mendoza Domínguez, Gloria Cruz León, Ricardo Baltazar Ayala,

Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán, Campo 1, UNAM, Departamento de Ciencias Químicas, Sección Fisicoquímica, Ave. 1^{ro} de mayo s/n, Col. Sta. M^ª las Torres, Cuautitlán Izcalli, Edo. México, MÉXICO.

ym_vargas@yahoo.com.mx

obaya@unam.mx,

Resumen

Este libro ha sido diseñado para que estudiantes de las carreras de Bioquímica Diagnóstica, Química, Ingeniero Químico, Farmacia, Ingeniero en Alimentos, Químico Industrial y carreras afines, comprendan los principios básicos de la Termodinámica Básica (un enfoque basado en ABP), mediante el aprendizaje de conceptos, desarrollo de habilidades y la aplicación de los mismos a la resolución de problemas y actividades complementarias basadas en la investigación como principio didáctico.

Introducción

Este libro ha sido diseñado para que estudiantes de las carreras de Bioquímica Diagnóstica, Química, Ingeniero Químico, Farmacia, Ingeniero en Alimentos, Químico Industrial y carreras afines, comprendan los principios básicos de la Termodinámica Básica (un enfoque basado en ABP), mediante el aprendizaje de conceptos, desarrollo de habilidades y la aplicación de los mismos a la resolución de problemas y actividades complementarias basadas en la investigación como principio didáctico. Presenta un enfoque a la resolución de problemas para determinar parámetros termodinámicos, de una forma didáctica y sencilla. Con lo anterior se podrá mejorar el desempeño académico de los estudiantes del área de Química, permitiendo su formación integral mediante el desarrollo de competencias, el trabajo en equipo y la solución de problemas. A través del texto el lector encontrará una serie de preguntas diseñadas para hacer reflexionar al estudiante. Se recomienda enfáticamente que el lector las conteste antes de seguir adelante, pues ello le será muy útil en el aprendizaje de esta materia. Además se presentan cuestionarios de auto evaluación; estos cuestionarios junto con la resolución de los problemas propuestos permitirán que el lector pueda medir su avance. Se ha definido frecuentemente al profesional del área de la Química como un profesional orientado a la resolución de problemas. Tal aseveración pudiera estar basada en su actitud interdisciplinaria y pragmática, orientada a encontrar soluciones. Lo que hace indispensable, dentro de la formación profesional, el desarrollo formal de la habilidad para la solución de problemas y a aplicar conocimientos adquiridos a casos concretos del mundo real. Para lograr dicho objetivo, es útil que el profesor acostumbre a los alumnos a resolver diferentes tipos de problemas con niveles de complejidad variable:

- Aplicación de rutinas, que se concretan a seguir una serie de pasos que llevan a una solución única
- De diagnóstico de las rutinas, indispensable para la solución de un problema particular
- De estrategia de selección, dentro de varios caminos posibles, dé el más adecuado para resolver un problema dado
- De interpretación de la información del mundo real, para aplicarla a la solución de problemas
- De generación de nuevas rutinas y caminos para resolver problemas, lo que con lleva al desarrollo de la creatividad

El libro se encuentra en la etapa de revisión final, para su presentación ante el Comité Editorial de la Facultad para iniciar los trámites de publicación y registro de ISBN.

Metodología:

El material se realizó con base en el aprendizaje basado en problemas (ABP), por cada tema explicado se presentan 3 ejercicios resueltos, 3 ejercicios propuestos y actividades complementarias que se basan en la investigación como principio didáctico.

Resultados

A continuación presentamos el índice desarrollado en el libro, así como un ejemplo de problema resuelto.

INDICE

1.0 Introducción	2. La Primera Ley de la Termodinámica
1.1 Conceptos fundamentales 1.2 Reseña histórica de la Termodinámica 1.3 Sistema Internacional de Unidades 1.4 Sistema termodinámico 1.5 Estado de un sistema 1.6 Propiedades intensivas y extensivas 1.7 Conceptos de presión y temperatura 1.8 Ley cero de la termodinámica 1.9 Problemas	2.1 Trabajo termodinámico y concepto de reversibilidad 2.2 Calor 2.3 Energía cinética, potencial e interna 2.4 Procesos termodinámicos en sistemas cerrados 2.5 Diferenciales exactas e inexactas 2.6 Secuencias de procesos y ciclos termodinámicos 2.7 Eficiencia de un ciclo termodinámico 2.8 Problemas
3. La Segunda Ley de la Termodinámica	4. La Primera y Segunda Leyes de la Termodinámica en Sistemas Abiertos
3.1 Principio de degradación de la energía 3.2 Concepto matemático de la entropía 3.3 La entropía y la línea del tiempo 3.4 Significado físico de la entropía 3.5 Concepto termodinámico de la temperatura 3.6 Problemas	4.1 El balance de materia 4.2 El balance de energía 4.3 El balance de entropía 4.4 El efecto de Joule-Thomson 4.5 Relaciones entre las propiedades termodinámicas 4.6 Relaciones de Maxwell 4.7 Problemas
5. La Tercera Ley de la Termodinámica	6. Equilibrio y Espontaneidad
5.1 Antecedentes históricos 5.2 Medida de la capacidad calorífica a bajas temperaturas 5.3 La tercera ley de la termodinámica 5.4 Problemas	6.1 La desigualdad de Clausius 6.2 Concepto de equilibrio termodinámico 6.3 Condiciones de equilibrio y espontaneidad bajo diferentes restricciones 6.4 La energía libre de Gibbs como el más útil criterio de equilibrio y espontaneidad 6.5 El potencial químico 6.6 Problemas Bibliografía adicional

Ejemplo de problema resuelto:

Dos moles de hidrógeno se encuentran inicialmente en un recipiente de 20 L a 5 atm. En otro recipiente de 80 litros se encuentran 4 moles de nitrógeno a 3 atm. Estos dos gases son transferidos a un tercer recipiente aislado de 100 L, donde se mezclan y la temperatura final es de 298.15 K. Calcular la entropía total del sistema en este proceso considerando que los gases se comportan idealmente.

Solución:

El Hidrógeno y el Nitrógeno inicialmente se encuentran a diferentes condiciones de Temperatura, presión y volumen (T, P y V). Al transferir estos dos gases a otro recipiente, las condiciones de cada uno cambian. Dado que la entropía es función de

estado, podemos calcular el cambio total de entropía del sistema dividiendo el proceso en varias etapas y finalmente sumando las contribuciones de cada una de ellas. Las etapas en las que se divide el proceso son las siguientes:

- Cambio de volumen del Hidrógeno H₂ a temperatura constante (Isotérmico)
- Cambio de temperatura del Hidrogeno H₂ a volumen constante (Isocórico)
- Cambio de volumen del Nitrógeno N₂ a temperatura constante (Isotérmico)
- Cambio de temperatura del Nitrógeno N₂ a volumen constante (Isocórico)
- Mezcla de ambos gases a temperatura constante (Isotérmico)

El cambio de las condiciones en ambos sistemas, N₂ y H₂, se muestra en el siguiente diagrama:

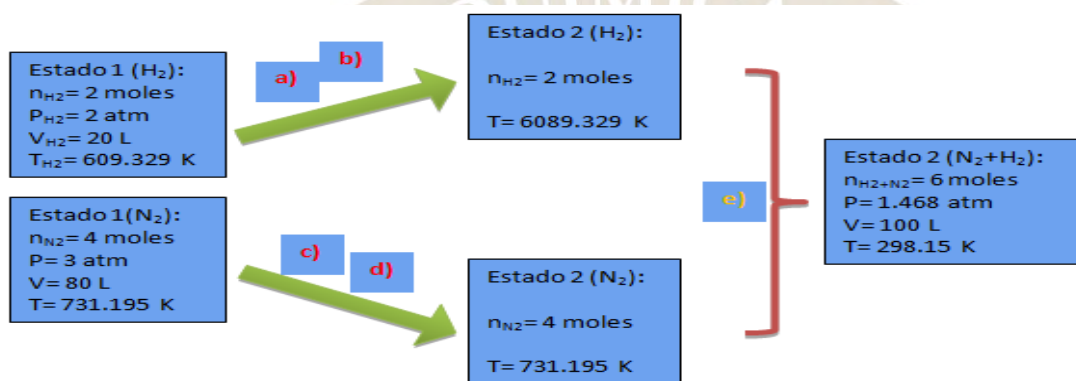


Diagrama a): Cambio en condiciones de los sistemas

Las ecuaciones que se utilizarán para la resolución de este problema son las siguientes :

Tabla 1.0 Ecuaciones utilizadas en el diagrama “a”

$\Delta S = nR \ln \frac{V_2}{V_1} \dots \dots a) c)$
$\Delta S = nCv \ln \frac{T_2}{T_1} \dots \dots b) d)$
$\Delta S_{mezcla} = -n_{total} * R \sum_i x_i \ln x_i \dots \dots e)$
$\Delta S_{mezcla} = -n_{total} * R [x_{hidrógeno} \ln x_{hidrógeno} + x_{nitrógeno} \ln x_{nitrógeno}]$
$\Delta S_{total} = \Delta S_a + \Delta S_b + \Delta S_c + \Delta S_d + \Delta S_e$

Los resultados para cada una de las etapas se presentan en la siguiente tabla:

Tabla 2.0 Etapas del proceso

Etapas del proceso	ΔS [J/K]
a	26.76
b	-29.71
c	7.42
d	-74.58

e	31.75
---	-------

Por lo tanto, el cambio en la entropía total del sistema es:

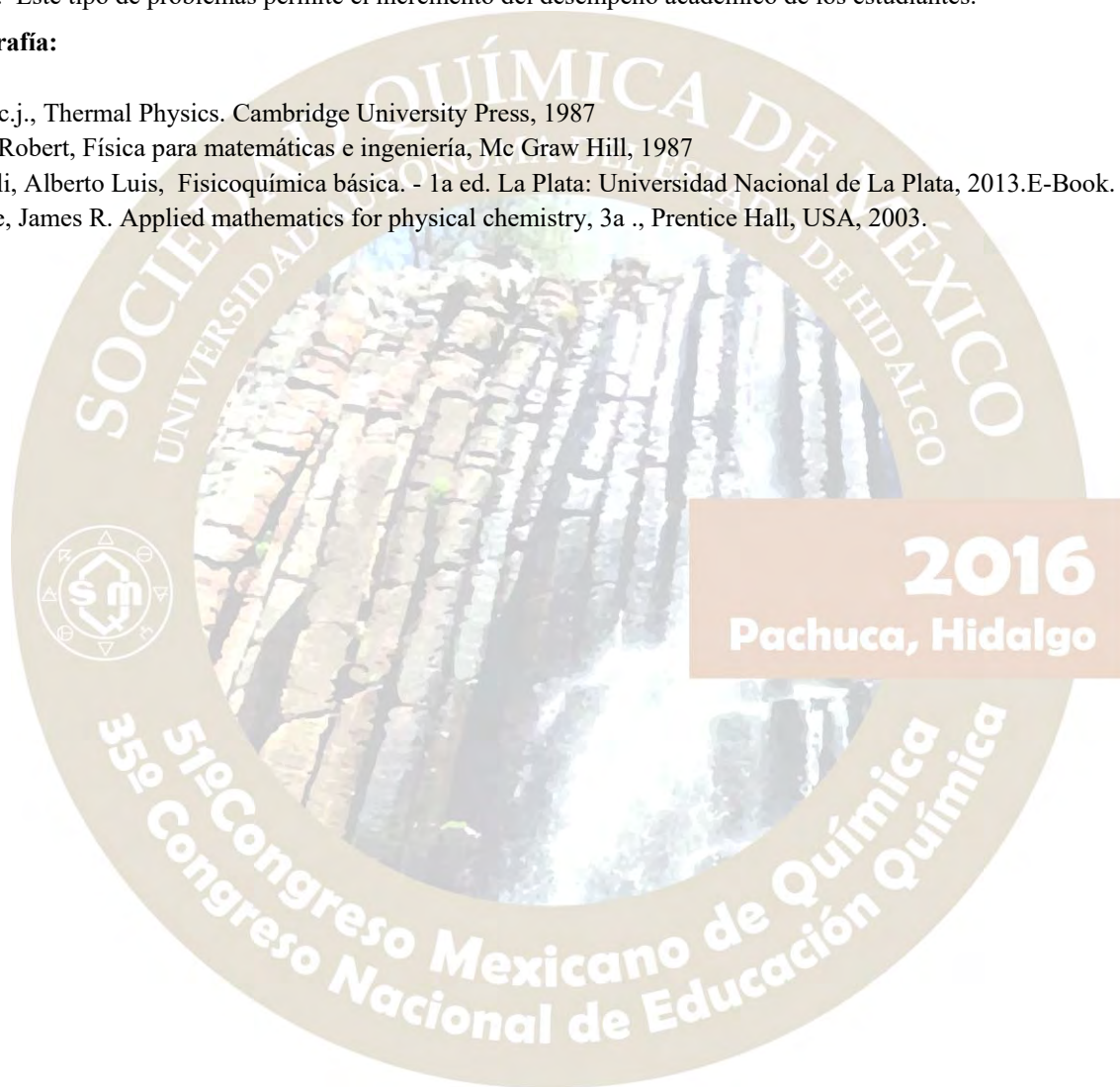
$$\Delta S_{total} = -38.36 \text{ J/K}$$

Conclusiones:

El problema propuesto presentado, fue puesto en práctica con los alumnos de Termodinámica de la carrera de Bioquímica Diagnóstica, se trata de un problema integral el cual requiere de conceptos y aplicaciones de la ecuación de los gases ideales, primera ley de la termodinámica y de la segunda ley, además de requerir de un análisis detallado para saber las etapas de cada proceso. Este tipo de problemas permite el incremento del desempeño académico de los estudiantes.

Bibliografía:

- ✓ Atkins, c.j., Thermal Physics. Cambridge University Press, 1987
- ✓ Weber, Robert, Física para matemáticas e ingeniería, Mc Graw Hill, 1987
- ✓ Caparelli, Alberto Luis, Fisicoquímica básica. - 1a ed. La Plata: Universidad Nacional de La Plata, 2013.E-Book.
- ✓ Barrante, James R. Applied mathematics for physical chemistry, 3a ., Prentice Hall, USA, 2003.



ELECTROQUÍMICA(ELEQ)



DISEÑO, CONSTRUCCIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE UN SISTEMA A MICROESCALA TOTAL DE ELECTROSÍNTESIS Y ELECTROANÁLISIS DE QUINHIDRONA

Autores: Carlos Jovani Arenas Nava¹, Alejandro Baeza Reyes²,



Departamento de Química Analítica¹, Facultad de Química, UNAM. C.P. 04510. Coyoacán, México, CDMX, gjo.nava92@gmail.com¹, baeza@unam.mx².

Introducción:

Las reacciones electroquímicas de compuestos orgánicos son la combinación de dos sucesos: a) un proceso heterogéneo de transferencia electrónica con una molécula, que ocurre en la superficie del electrodo y lleva a la formación de un reactivo intermediario (catión radical o anión radical) y b) un proceso químico que ocurre en la disolución. Las condiciones experimentales electrosintéticas y los mecanismos se pueden predecir con la bases de las técnicas electroanalíticas. Las condiciones de reacción son generalmente suaves, ya que se llevan a cabo a presión atmosférica y temperatura ambiente.

Mediante el presente trabajo se muestra el diseño y prueba de un equipo para realizar electrosíntesis de bajo costo con el cual se realizó una reacción de oxidación de p-hidroquinona para llevarla a Quinona, a tal reacción se le dio un seguimiento por voltamperometría lineal, con lo que se comprueba el avance de reacción de electrosíntesis y finalmente fue caracterizada por microtitulación potenciométrica con Ce^{IV} previamente estandarizado con sal de Mohr, microfotocolorimetría y pruebas orgánicas, las cuales reforzaron los resultados dados por las técnicas analíticas.

Material:

- Celda de micro-electrosíntesis.
- 2 Electrodo de acero inoxidable.
- Microelectrodo de disco de Pt^0
- Microelectrodo de acero inoxidable
- Micro-electrodo de $Ag^0/AgCl$
- Amperostato con conectores para dos electrodos, fabricado en el laboratorio
- Equipo para fotocolorimetría fabricado en el laboratorio.
- Celda de paso óptico de 1 cm
- Algodón
- Multímetro
- Barra de agitación magnética

2016
Pachuca, Hidalgo

Metodología

La celda utilizada está dividida en dos partes mediante una membrana porosa (algodón) la cual nos permite únicamente el paso de corriente y no de materia; en una parte de la celda se colocará electrolito soporte (7.5 ml de H_2SO_4 0.1 mol/L) y la materia prima (Hidroquinona 200 mg), mientras que en la otra parte de la celda se colocará únicamente electrolito soporte. Para poder llevar a cabo la electrosíntesis, se utilizó un sistema de dos electrodos en donde ambos electrodos (auxiliar y trabajo) son de acero inoxidable y de gran superficie.

A lo largo de la electrosíntesis se realizaron varios monitoreos al inicio y al final de la reacción, mediante voltamperometría lineal, en donde se utilizaron: un microelectrodo de disco de Pt^0 , un electrodo de acero y un electrodo de $Ag^0/AgCl$. Tales voltamperogramas se realizaron a una velocidad de barrido de $50 \mu A/s$ y una sensibilidad de 0.1 mA/V, condiciones que fueron impuestas en el potencióstato y obteniendo los registros por medio de un graficador XY; una vez terminada la electrosíntesis se realizó la separación del precipitado formado mediante una centrifugación durante 15 min a 4000 rpm; separado el sólido del electrolito soporte, se realizó una extracción líquido-líquido con acetato de etilo como agente extractante, el producto obtenido se dejó secar para eliminar el electrolito soporte remanente y el acetato de etilo según sea el caso y así teniendo el producto seco poder hacer el análisis del producto. Las pruebas realizadas fueron la determinación de

punto de fusión mediante un equipo Fischer; y cromatografía en capa fina para la cual nuestro producto fue eluido contra la materia prima (hidroquinona) y el producto esperado, en un sistema 90:10 en hexano acetona.

Para la micro-fotocolorimetría se utilizó la técnica de curva de calibración con estándar externo, usando una muestra estándar de Quinhidrona R.A. y NH₃ concentrado; como sistema monocromador se utilizó una disolución de Cu(NO₃)₂ 0.1 F con NH₃ concentrado. Una vez trazada la curva se realizó una disolución con nuestro producto electrosintetizado, cuya concentración calculada debía caer dentro de la curva de calibración realizada.

Para la titulación potenciométrica se hizo una estandarización del Ce^{IV} con sal de Mohr y teniendo estandarizado el Ce^{IV} se tituló con éste potenciométricamente, 0.0098g de Quinhidrona R.A, para posteriormente titular 0.0102g de Quinhidrona electrosintetizada con la disolución de Ce (IV).

Finalmente se realizó la prueba de micro-fotocolorimetría con la cual se realizó una curva de calibración por estándar externo, en donde se tomo la Quinona R.A. como estándar para hacer tal curva, posteriormente analizar la muestra de Quinona electrosintetizada.

Resultados para las pruebas analíticas:

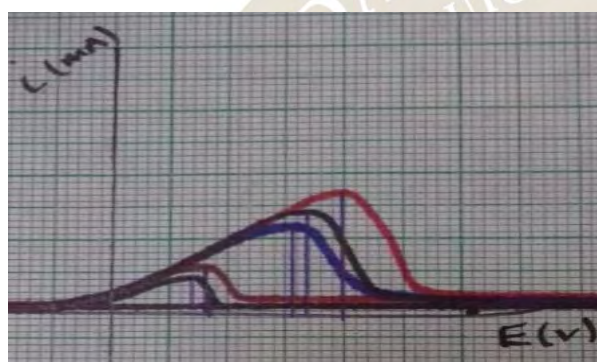


Figura 1. Voltamperometría Lineal de avance de reacción, realizado a 50 mA/s y 2 mA/V

Concentración	Respuesta	$-\log \left(\frac{R_i - R_r}{R_0 - R_r} \right)$
10 ⁻³	23	0.0089
2 x 10 ⁻³	28	0.0567
3 x 10 ⁻³	30	0.0774
4 x 10 ⁻³	34	0.1219
5 x 10 ⁻³	38	0.1664
6 x 10 ⁻³	42	0.2109
7 x 10 ⁻³	44	0.2588
8 x 10 ⁻³	45	0.2752

Tabla 1. Resultados de la curva de calibración por estándar externo

Contenido gr	Respuesta	$-\log \left(\frac{R_i - R_r}{R_0 - R_r} \right)$	Concentración de Quinona presente en la muestra (mol/L)
0.0218	389	0.057	0.2655

Tabla 2. Resultados del análisis de la muestra electrosintetizada

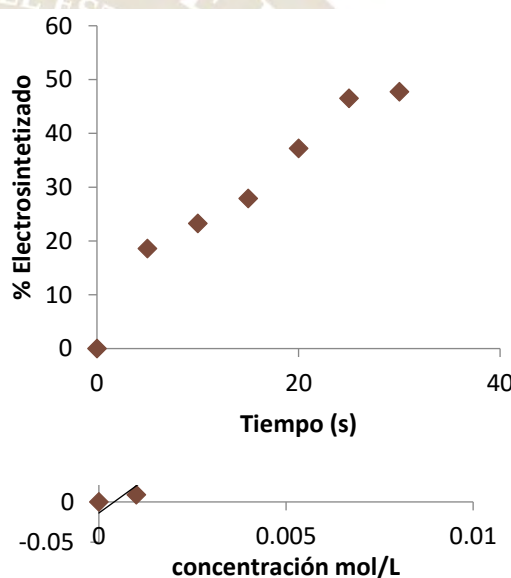
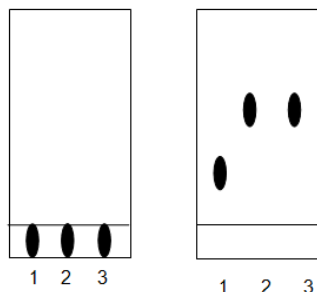


Gráfico 2. Curva de calibración por estándar externo

Cromatografía en Capa Fina y punto de fusión:

Materia	Pf. °C
Quinona	115
Hidroquinona	172
Quinhidrona estándar	167-172



Donde:

1. Hidroquinona.
2. Quinhidrona estándar.
3. Muestra electrosintetizada

Sistema de Elución:

Hexano: Acetona 90:10

Quinhidrona electrosintetizada

168-171

Figura 2. Cromatoplasacas de avance de reacción

Conclusiones:

- Con equipo de bajo costo es posible realizar la síntesis de Quinhidrona con un buen rendimiento.
- No se pudo electrosintetizar por completo la materia prima, sin embargo se obtuvo un buen rendimiento del aducto formado Quinhidrona.

Bibliografía:

- ✓ Baeza Reyes, J. (n.d.). Documento de Apoyo Electroquímica ABC. Retrieved November 26, 2015, from http://microelectrochemalexbaeza.com/wp-content/uploads/2015/04/DOC_APOY_ELECTROQ_ABC_3_27529.pdf
- ✓ A. J. Bard and Larry F. Faulkner "Electrochemical Methods. Fundamentals and Applications", Second Edition John Wiley & Sons. 2001.
- ✓ *J. Chem. Educ.*, 1962, 39 (11), Electrochemistry and the alkyl free radicals p 554 Publication Date: November 1962.



2016
Pachuca, Hidalgo

51° Congreso Mexicano de Química
35° Congreso Nacional de Educación Química

ELECTROPOLIMERIZACIÓN DEL POLIPIRROL SOBRE UN ELECTRODO DE CARBÓN VITREO PARA LA DETERMINACIÓN DE PARACETAMOL.

Selene Jiménez-Saucedo¹, Selene Irisais Rivera Hernández¹, Silvia Corona-Avendaño¹, Gerardo Vázquez-Huerta¹, Manuel Eduardo Palomar-Pardavé¹, Mario Romero-Romo¹

¹ Universidad Autónoma Metropolitana-Azcapotzalco. Departamento de Materiales. Avenida San Pablo No. 180, Colonia Reynosa-Tamaulipas. C.P 02200. Ciudad de México. * sele_jisa0593ive.com.mx, ab_irisaisotmail.com, sylvia_cav@yahoo.com.mx

RESUMEN

En las últimas décadas ha aumentado el consumo paracetamol, debido a que no se absorbe totalmente en el organismo y sus metabolitos son expulsados a través de la orina es frecuente encontrar residuos de este medicamento en los cuerpos de agua, contaminándolos. Para su cuantificación en el agua es necesario contar con metodologías que sean sencillas, rápidas y precisas. Las técnicas electroquímicas ha demostrado ser eficiente para la determinación del fármaco, en ellas se utilizan una gran variedad de electrodos de trabajo, estos pueden ser modificados empleando diversos materiales como los polímeros conductores, entre los que se cuenta el uso del Polipirrol, el cual puede ser polimerizado electroquímicamente obteniendo películas homogéneas, conductoras y con alta adherencia al sustrato, aprovechando estas características, en este trabajo se presenta la determinación del paracetamol, utilizando un electrodo modificado con Polipirrol.

Palabras Clave: Electrodos de carbón vitreo, Paracetamol, Polímeros conductores, Polipirrol.

INTRODUCCIÓN

El paracetamol (N-acetil-p-aminofenol), es uno de los medicamentos más utilizados a nivel mundial debido a su bajo costo, amplia disponibilidad y por su acción terapéutica: analgésica y antipirética [1].

Se considera un medicamento de uso seguro ya que después de la administración oral se distribuye y absorbe rápidamente en el organismo, además de que sus metabolitos se excretan fácilmente a través de la orina. Existen técnicas que determinan de forma viable la concentración de diversos residuos farmacológicos, entre estas técnicas se encuentran: HPLC, electroforesis capilar y espectrofotometría UV-Vis. Sin embargo, presentan algunas desventajas como, el alto costo del equipo utilizado, gente especializada en operarlos debido su funcionamiento complejo, largos tiempos de análisis y el pretratamiento de las muestras. Por estas desventajas se han buscado alternativas para realizar la determinación de forma más sencilla, como es el uso de métodos electroquímicos de análisis, debido su fácil lectura, sensibilidad, eficiencia, rapidez, bajo costo, fácil manejo y a la amplia variedad de electrodos de trabajo que se pueden utilizar [2]. En los últimos años, la modificación de la superficie de los electrodos de trabajo ha atraído considerable atención debido a la notable mejora alcanzada en los resultados, las modificaciones se realizan empleando diversos materiales como surfactantes [3], ciclodextrinas [4], enzimas y polímeros conductores. Entre los polímeros conductores destaca el uso del polipirrol, (Ppy). El monómero precursor, el pirrol (Py) es estable, soluble en medio acuoso y orgánico, además puede ser polimerizado vía química o electroquímica; las películas sintetizadas electroquímicamente presentan mejores características como: homogeneidad, adherencia y conductividad [5]. Aprovechando las ventajas que ofrecen los métodos electroquímicos, en el presente proyecto se propone el desarrollo de un sensor electroquímico base carbono modificado con Ppy para la determinación de paracetamol.

METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

Para las mediciones electroquímicas se utilizó un potenciostato/galvanostato AUTOLAB, con una celda típica de tres electrodos; como contraelectrodo un alambre de platino, un electrodo de referencia Ag/AgCl_{sat} y carbón vitreo como electrodo de trabajo.

Todas las soluciones fueron preparadas utilizando reactivos grado analítico (Sigma-Aldrich) con agua desionizada 18.2 MΩ. cm⁻¹ obtenida de un equipo MiliQ. Todos los experimentos se llevaron a cabo a un valor de pH=7.0.

RESULTADOS

Polimerización de Ppy potenciodinámica

En la Figura 1a se muestra el voltamperograma cíclico para el sistema 0.1M Ppy/0.1M NaNO₃. Se realizaron 10 ciclos barriendo en sentido ánódico partiendo de un potencial de 0.0 V hasta 1.0 V, en el primer ciclo se observa un incremento de la intensidad de corriente, al invertir el sentido del barrido hasta -1.0 V, se encuentra en un valor de -0.2 V el pico de reducción, este comportamiento se repite al aumentar la cantidad de ciclos, debido a la polimerización del Ppy. Una vez obtenida la película de Ppy se realiza voltamperometría diferencial de pulsos (VDP) utilizando diferentes concentraciones de paracetamol. En la figura 1b se muestran los VDPs, se observa que la señal obtenida para la solución blanco presenta la mayor intensidad de corriente, al ir incrementando la concentración del fármaco, la intensidad de corriente disminuye, además no se observa el pico anódico asociado a la oxidación del paracetamol.

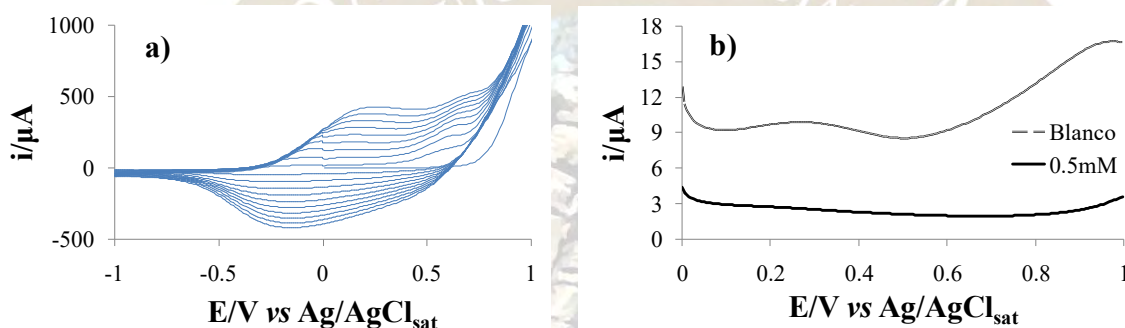


Figura 1. a) Voltamperograma cíclico (10 ciclos) para el sistema 0.1M Ppy/0.1M NaNO₃ pH=7.0, velocidad de barrido 0.05 V s⁻¹, b) VDP's del blanco (---) y paracetamol (—) a la concentración 0.5 mM utilizando como celda electroquímica Carbón Vítreo/Ppy/Platino/Ag/AgCl_{sat}. modificado potenciodinámicaemnte.

Polimerización de Ppy potenciostáticamente

El electrodo también se modifica potenciostáticamente, utilizando cronoamperometría variando el potencial de 0.1 a 0.6 V durante 300 s. A medida que aumenta el potencial incrementa el área bajo la curva, la cual indica que la polimerización se está llevando acabo (Figura 2a). Para cada modificación se realiza la VDP utilizando una concentración fija 0.5mM de paracetamol, la VPD también se realizó empleando el electrodo de carbón vítreo sin modificar. Utilizando el electrodo de carbón vítreo se encuentra el pico de oxidación en un valor de potencial de 0.6 V, utilizando el electrodo modificado imponiendo valores de potencial de 0.1 y 0.2 V podemos observar que la intensidad de corriente generada con respecto al electrodo sin modificar disminuye, además de observar un ligero desplazamiento a valores menores de potencial. Utilizando valores de imposición de potencial de 0.3 y 0.4 V la intensidad de corriente aumenta con respecto a las primeras modificaciones y nuevamente se aprecia el desplazamiento del pico de oxidación. Finalmente, imponiendo potenciales de 0.5 y 0.6 V se observa un decremento en la intensidad de corriente generada y el desplazamiento del pico asociado a la oxidación es a un valor de potencial mayor. (Ver figura 2 b).

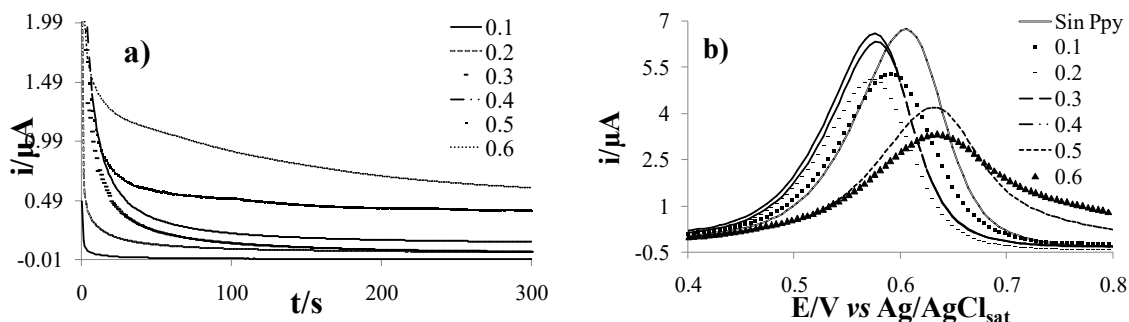


Figura 2. a) Cronoamperometrías del sistema 0.1M Ppy/0.1M NaNO₃ a diferentes valores de potencial (0.1-0.6 V) durante 300 s, pH=7.0 b) VDP's a una concentración fija 0.05mM utilizando como celda electroquímica Carbón Vítreo/Ppy/Platino/Ag/AgCl_{sat}. modificado potencialesmente.

Se realiza las VDP's utilizando solo carbón vítreo en un intervalo de concentraciones de 0.01-0.5 mM del fármaco. En la figura 3a se muestran los DPV's obtenidos, en ellos se observa que al incrementar la concentración del paracetamol en el sistema aumenta la intensidad de corriente generada y el pico anódico se ubica en un potencial de 0.6 V. Al graficar la intensidad de corriente vs la concentración del fármaco se obtuvo la curva de calibrado (Figura 3b).

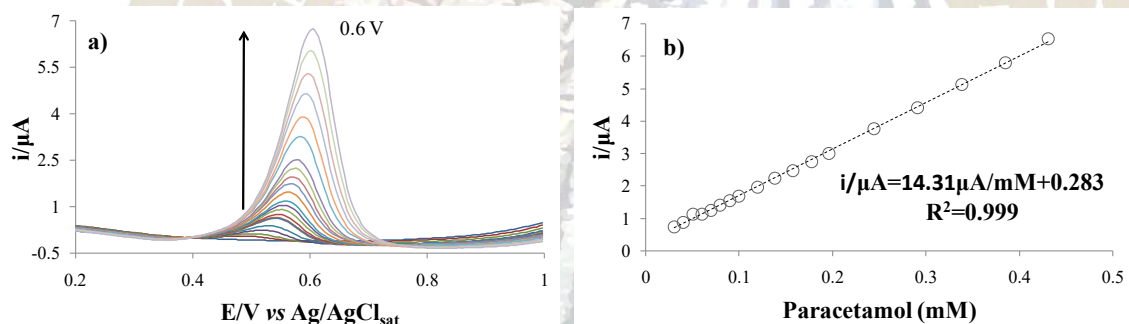


Figura 3. a) VDPs para el paracetamol variando la concentración (0.01-0.5 mM), se empleó como electrolito soporte NaCl 0.5M a pH=7, celda electroquímica Carbón Vítreo/Platino/Ag/AgCl_{sat}. b) Curva de calibrado para el paracetamol.

Después de realizar el estudio electroquímico empleando el electrodo de carbón vítreo se modificó la superficie potencialesmente con Ppy con la finalidad de comparar las señales obtenidas. Se realiza la VDP utilizando un intervalo de concentraciones de 0.01-0.5 mM del fármaco para cada uno de los electrodos modificados potencialesmente. En la figura 4a se muestran los VDP's obtenidos al utilizar el electrodo modificado imponiendo un potencial de 0.4 V durante 300s. Se observa que al incrementar la concentración de paracetamol en el sistema aumenta en la intensidad de corriente generada y el pico anódico se ubica en un potencial de 0.58 V, al graficar la intensidad de corriente vs la concentración del fármaco se obtuvo la curva de calibrado (Figura 4b). Para cada electrodo modificado se construyó la curva de calibrado de donde se obtuvieron los parámetros analíticos mostrados en la Tabla 1.

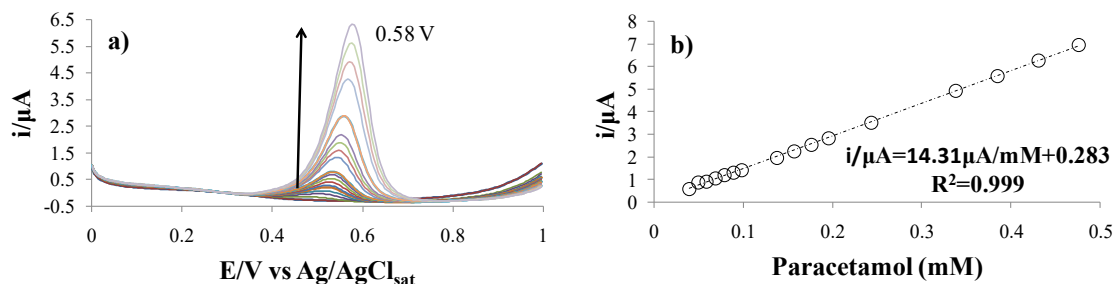


Figura 4. a) VDPs para el paracetamol variando la concentración (0.01-0.5 mM), se empleó como electrolito soporte NaCl 0.5M a pH=7, celda electroquímica Carbón Vítreo/Ppy/Platino/Ag/AgCl_{sat}. b) Curva de calibrado para el paracetamol.

Tabla 1. Valores obtenidos de los parámetros analíticos del PPy crecido de manera potencioestática.

Potencial	Sensibilidad (mM)	LD(mM)	LC(mM)	Intervalo de linealidad (mM)
Sin Polimerizar	14.31±0.06	0.012	0.039	2.99X10 ⁻² /4.67X10 ⁻¹
0.1	12.35±0.05	0.012	0.040	3.98X10 ⁻² /4.67X10 ⁻¹
0.2	10.23±0.09	0.027	0.091	6.59X10 ⁻² /4.11X10 ⁻¹
0.3	14.84±0.06	0.013	0.042	2.99X10 ⁻² /4.67X10 ⁻¹
0.4	14.45±0.05	0.009	0.032	2.99X10 ⁻² /4.67X10 ⁻¹
0.5	10.08±0.02	0.005	0.017	2.99X10 ⁻² /4.11X10 ⁻¹
0.6	7.34±0.03	0.011	0.038	2.99X10 ⁻² /4.11X10 ⁻¹

CONCLUSIONES

La polimerización del Ppy sobre la superficie del electrodo de carbón vítreo potencioestáticamente mostró mejores resultados ya que es posible observar la señal asociada a la oxidación del fármaco, mientras que en la modificación potenciodinámica no fue posible observar dicha oxidación. Entre las modificaciones potencioestáticas realizadas utilizando cronoamperometría variando el potencial de 0.1 a 0.6 V durante 300 s, mostró una mayor sensibilidad la realizada a potencial fijo de 0.3 V, sin embargo resulta ser mejor la realizada a potencial fijo de 0.4 V ya que la sensibilidad es ligeramente menor a la de potencial fijo de 0.3 V, y esta puede detectar menores concentraciones del fármaco ya que presenta mejores límites de cuantificación y detección.

AGRADECIMIENTOS

SJS agradece al Departamento de Materiales UAM-A. SIRH agradece al CONACyT por la beca otorgada para realizar los estudios de Doctorado 509512. SCA, GVH, MEPP y MRR agradecen al SIN por la distinción otorgada.

REFERENCIAS

- [1] Martindale, The Extra Pharmacopoeia, 29th ed., The Pharmaceutical Press, London, 1989, p. 32.
- [2] Goyal, R.N., Singh, S.P. (2006), Voltammetric determination of paracetamol at C60-modified glassy carbon electrode, *Electrochim*, vol. 51, 3008–3012.
- [3] Corona Avendaño S., Alarcón Angeles G., Ramírez Silva M.T., Rosquete Piña G., Romero Romo M., Palomar Pardavé M. (2007), On the electrochemistry of dopamine in aqueous solution. Part I: The role of [SDS] on the voltammetric behavior of dopamine on a carbon paste electrode, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 609, 17-26.
- [4] Ramírez Silva M.T., Palomar Pardavé M., Corona Avendaño S., Romero Romo M., Alarcón Angeles G. (2014), Guest-Host Complex Formed between Ascorbic Acid and β -Cyclodextrin Immobilized on the Surface of an Electrode, *Molecules*, vol. 19, 5952-5964.
- [5] Rivera Hernández S.I. (2013), Alternativas Electroanalíticas del Polipirrol en Alimentos: Presente y Perspectivas, *Monografía*, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo.

FISICOQUÍMICA (FISQ)

ANÁLISIS TÉRMICO DE COMPUESTOS ORGÁNICOS CON APLICACIÓN EN LAS ÁREAS BIOLÓGICAS

Nelly Karina Rosas Rojas¹, Henoc Flores Segura¹, Elsa A. Camarillo Jiménez¹, Omar Santiago Sosa¹.

¹Laboratorio de Termoquímica, Facultad de Ciencias Químicas, BUAP, 14 sur y Av. San Claudio, C. P. 72570, Puebla. Pue., México.
nellykrr@gmail.com, henoc.flores@correo.buap.mx, elsa.camarillo@correo.buap.mx, omar.santiagososa@gmail.com.

RESUMEN

Los derivados de la hidantoína han tenido gran aplicación en Microbiología y Fisiología, en el primer caso por su función antimicrobiana y en el segundo por su citotoxicidad en células renales, por ello se considera importante conocer su reactividad térmica. En el presente trabajo se llevó a cabo el análisis térmico de 1-methylhydantoin y 5-methylhydantoin, obteniendo datos experimentales de propiedades termodinámicas como pureza (1-x), entalpía de fusión ($\Delta_{fus}H_m$) y capacidad calorífica a presión constante (C_p), a $T = 298.15$ K utilizando Calorimetría Diferencial de Barrido.

INTRODUCCION

Los derivados de la hidantoína, 1-Methylhydantoin (1-Methylimidazolidine-2,4-dione o Dioxy-creatinine) y 5-Methylhydantoin (5-Methyl-2,4-imidazolidinedione), son compuestos orgánicos que difieren entre sí en la posición del grupo metilo sobre la estructura de la hidantoína (figura 1).

Debido a sus características estructurales, estos compuestos tienen importantes aplicaciones en Microbiología y Fisiología. Específicamente se ha estudiado la citotoxicidad de 1-Methylhydantoin en células tubulares proximales, cuyo daño es severo debido a que es producida por la enzima bacteriana deaminasa creatinina en el tracto intestinal de pacientes urémicos [1]. Por otra parte, en Microbiología se ha estudiado la degradación de 1-Methylhydantoin, puesto que funciona como un sustrato orgánico de enzimas presentes en cepas de *Clostridium* [2], mientras que 5-Methylhydantoin tiene propiedades antimicrobianas inhibiendo el crecimiento de *Fusarium avenaceum* y *P. agglomerans* [3], lo cual permite ser utilizado en la síntesis y preparación de medicamentos.

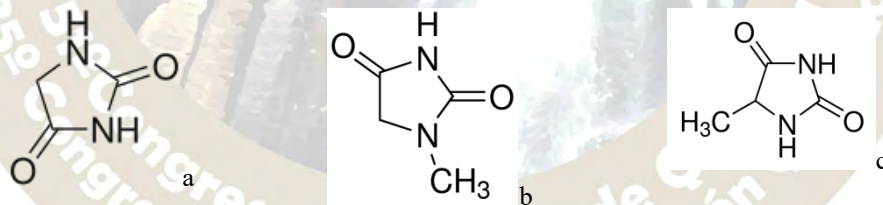


Figura 1. Estructura de: a) Hidantoína, b) 1-Methylhydantoin y c) 5-Methylhydantoin

Dada la importancia de estos compuestos en las áreas Biológicas, se considera necesario realizar un análisis térmico que nos permita conocer propiedades termoquímicas previas a un experimento de calorimetría de combustión para llevar a cabo un estudio completo de la reactividad térmica de estos derivados de la hidantoína. La Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC, por sus siglas en inglés), se ha utilizado para llevar a cabo la determinación de las propiedades termoquímicas de los compuestos en estudio, como pureza, temperatura de fusión, entalpía de fusión y capacidad calorífica a $T = 298.15$ K, puesto que en la literatura especializada aún no se encuentran reportadas.

Materiales y metodología

Los compuestos analizados fueron proporcionados por Sigma-Aldrich. Las purezas reportadas por el proveedor son del 97% para ambos, este valor se verificó utilizando DSC, siendo necesario recrystallizar al compuesto 5-Methylhydantoin.

DSC

Para realizar el análisis térmico se utilizó un calorímetro diferencial de barrido QDSC 2000 de TA Instruments, el cual está adaptado a un recirculador que evita que el equipo se sobrecaliente durante los métodos aplicados, también tiene un flujo constante de nitrógeno que crea una atmósfera inerte dentro del horno donde se colocan las celdas; el equipo se puede controlar desde una computadora a través del software de TA Instruments. Este DSC opera bajo el principio de Balance nulo de temperatura que se describe a continuación:

Los portaceldas de muestra y referencia tienen un sistema de calentamiento individual, un par de resistencias asegura que las temperaturas de muestra y de referencia se puedan incrementar a velocidad controlada, mientras que otro par controla la entrada de potencia en el sistema, suministrando la energía necesaria para compensar cualquier efecto endotérmico o exotérmico en la muestra, lo que permite mantener las temperaturas idénticas en ambas celdas. El software asociado al DSC permite construir un sistema de análisis térmico. Este equipo se encarga de determinar la temperatura y el flujo de energía en forma de calor asociado a un material como una función del tiempo y la temperatura.

Para llevar a cabo el análisis se utilizaron celdas no herméticas de aluminio, ya que este material permite realizar calentamientos hasta 600 °C, estas celdas proveen mejor contacto térmico entre la muestra-celda y el disco.

En una celda de aluminio sin sellar, se colocan de 3 a 5 mg de compuesto a analizar, posteriormente se sella la celda con ayuda de un prensador de muestra a presión (Tzero press). Se prepara una celda de referencia sin compuesto, e igualmente se sella con el prensador.

Las celdas de muestra y referencia se colocan sobre los discos termoeléctricos que se encuentran dentro del horno de calentamiento del DSC, el cual se encuentra adaptado a una computadora donde se ejecuta el software y en él se programa un método de calentamiento. A partir de ello se obtiene un termograma del pico de fusión característico de cada compuesto analizado, a partir de la endoterma de fusión es posible calcular la pureza, la temperatura de fusión y la entalpía de fusión.

La capacidad calorífica es la energía en forma de calor que hay que suministrar a un material para incrementar su temperatura en 1 °C, mientras menor sea el cambio de temperatura, mayor será la capacidad calorífica del ente analizado. Es una propiedad macroscópica relacionada con las propiedades microscópicas de las sustancias, y cuyo valor provee información acerca de la estructura molecular de una sustancia y es un parámetro auxiliar importante para llevar a cabo las correcciones al estado estándar de los datos experimentales obtenidos a través de la calorimetría de combustión.

Para la determinación experimental de la capacidad calorífica a presión constante se requiere una calibración previa del equipo para obtener resultados experimentales más precisos. Esta calibración se lleva a cabo utilizando celdas no herméticas, tanto como para la referencia como para la muestra; en ésta última celda se coloca un material de referencia con propiedades termoquímicas perfectamente conocidas como el zafiro. Mediante un método de calentamiento se obtiene la capacidad calorífica experimental de zafiro y a partir de la relación de este resultado y la capacidad calorífica teórica del mismo se obtiene la constante de calibración, la cual se ingresa al software para comenzar los experimentos.

En la celda donde se colocó el zafiro se pesan aproximadamente 5 mg del compuesto a analizar. Las celdas de referencia y de muestra se colocan sobre los discos termoeléctricos dentro del horno y se analiza la muestra con el mismo método de calibración del zafiro. Esto nos provee un termograma a partir del cual se obtiene la capacidad calorífica de la muestra analizada dentro de un intervalo de temperaturas, lo cual permite conocer la magnitud de esta propiedad a $T = 25\text{ °C}$.

Análisis termogravimétrico

La termogravimetría se define como la técnica en la cual se mide la variación de la masa de una muestra como función del tiempo o la temperatura mientras se somete dicha muestra a un incremento de temperatura controlado bajo una atmósfera específica. Una característica fundamental de la TGA es que solo permite detectar procesos en los que se produce una variación de masa tales como descomposición, sublimación, vaporización, reducción, desorción, adsorción, etc.

La metodología para determinar la entalpía de vaporización o sublimación se basa en la ecuación integrada de Clausius-Clapeyron, la cual relaciona la presión de vapor con la entalpía de sublimación (1):

$$\ln P = -\frac{\Delta_{\text{sub}}H_m}{RT} + C \quad (1)$$

En la ecuación (1) $\Delta_{\text{sub}}H_m$ es la entalpía molar de sublimación a la temperatura T , R es la constante universal de los gases ideales, C es la constante de integración y P es la presión de vapor.

Experimentalmente la determinación de la entalpía de sublimación se lleva a cabo de la siguiente forma: Se tara la termobalanza del equipo y en una celda de patino se coloca el compuesto a analizar de tal forma que cubra toda la superficie de la celda, se programa el método de calentamiento y se obtiene una serie de datos de velocidad de pérdida de masa en función de la temperatura que permiten obtener el valor de la entalpía de sublimación. Cabe mencionar que antes de realizar los experimentos, es necesario realizar una calibración en temperatura y masa del equipo.

Resultados y conclusión

Los resultados obtenidos de pureza temperatura de fusión, entalpía de fusión y capacidad calorífica a presión constante obtenidos utilizando DSC se muestran en la tabla 1 y 2, en la tabla 3 los resultados de entalpía de sublimación por TGA.

Tabla 1. Propiedades termoquímicas de 1-Methylhydantoin

Experimento	Masa/mg	Pureza	T _{fus} /K	T _{fus} /°C	$\Delta_{\text{fus}}H_m$ / kJ·mol ⁻¹	C _{p(298.15K)} / (J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹)
1	2.2236	99.94	431.08	157.93	21.90	106.877
2	1.5165	99.96	430.88	157.73	22.33	107.128
3	1.8168	99.96	430.82	157.67	22.50	107.243
4	2.4581	99.95	431.04	157.89	22.49	107.026
5	1.8804	99.95	430.96	157.81	22.00	107.786
6	2.3695	99.97	430.69	157.54	22.35	
7	3.0330	99.97	430.71	157.56	21.92	
Promedio		99.96 ± 0.01	430.88 ± 0.15	157.73 ± 0.15	22.21 ± 0.26	107,0121 ± 0.1844

Tabla 2. Propiedades termoquímicas de 5-Methylhydantoin

Experimento	Masa/mg	Pureza	T _{fus} /K	T _{fus} /°C	$\Delta_{\text{fus}}H_m$ / kJ·mol ⁻¹	C _{p(298.15K)} / (J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹)
1	2.6641	99.51	422.46	149.31	22.90	110.951
2	2.1659	99.52	422.43	149.28	22.74	110.860
3	3.2428	99.51	422.71	149.56	22.25	110.985
4	2.3489	99.52	422.55	149.40	22.22	111.145
5	3.9857	99.50	422.70	149.55	22.23	111.099
Promedio		99.51 ± 0.01	422.57 ± 0.13	149.42 ± 0.13	22.47 ± 0.33	111,0079 ± 0.1150

Tabla 3. Resultados experimentales de entalpía de sublimación de 1-Methylhydantoin

Experimento	$\Delta_{\text{sub}}H_m$ (Temperatura experimental)	$\Delta_{\text{sub}}H_m$ (298.18 K)
1	91.5 ± 2.4	91.6
2	91.2 ± 2.0	95.5
3	91.5 ± 1.0	91.6
Promedio	91.4 ± 0.8	91.5 ± 1.6

La pureza de ambos compuestos resultó ser mayor que 99.5% lo cual permite realizar experimentos de calorimetría de combustión. La temperatura de fusión de 1-Methylhydantoin es mayor que la de 5-Methylhydantoin, posiblemente porque el

primero tiene mayor cantidad de enlaces. Asimismo se continúa trabajando en la determinación de la entalpía de sublimación del compuesto 5-Methylhydantoin.

Referencias

- [1] Bo Yang, Dong Liu, C. Zhu Li, F. You Liu, Y. Ming Peng, Y. Sheng Jiang, (2009). 1-Methylhydantoin cytotoxicity on renal proximal tubular cells in vitro. *Renal Failure* 29, 1025-1029.
- [2] M Hermann, H J Knerr, N Mai, A Gross, H Kaltwasser, (1992). Creatinine and N-methylhydantoin degradation in two newly isolated *Clostridium* species. *Archives of Microbiology*. 157, 395-401.
- [3] L. Niku-Paavola, A. Laitila, T. Mattila-Sandholm, A. Haikara. (1999). New types of antimicrobial compounds produced by *Lactobacillus plantarum*. *J. Applied Microbiology*. 86, 29-35



CARACTERIZACIÓN TÉRMICA DE *TEOBROMINA*

Sandra Cabrera Pedraza¹, Elsa A. Camarillo Jiménez¹, Henoc Flores Segura¹, Nelly Karina Rosas Rojas¹.

¹Laboratorio de Termoquímica, Facultad de Ciencias Químicas, BUAP, 14 sur y Av. San Claudio, C. P. 72570, Puebla. Pue., México.
07cps1e2011b@gmail.com, elsa.camarillo@correo.buap.mx, henoc.flores@correo.buap.mx, nellykrr@gmail.com

RESUMEN

El chocolate es un alimento con usos en el ámbito alimenticio, cosmético y medicinal siendo utilizado en todo el mundo. Éste es obtenido a través de varios procesos siendo la manteca la materia prima extraída de la semilla del *Theobroma cacao* el cual es el nombre científico que recibe el árbol de cacao. La teobromina es el compuesto responsable del sabor amargo del chocolate y dadas sus aplicaciones es importante determinar algunas propiedades termodinámicas.

Caracterización térmica de *Teobromina*

Sandra Cabrera Pedraza¹, Elsa A. Camarillo Jiménez¹, Henoc Flores Segura¹, Nelly Karina Rosas Rojas¹.

¹Laboratorio de Termoquímica, Facultad de Ciencias Químicas, BUAP, 14 sur y Av. San Claudio, C. P. 72570, Puebla. Pue., México.
07cps1e2011b@gmail.com, elsa.camarillo@correo.buap.mx, henoc.flores@correo.buap.mx, nellykrr@gmail.com

Introducción

La teobromina ($C_7H_8N_4O_2$) es un alcaloide de sabor amargo y es el encargado de darle el sabor al chocolate. El nombre teobromina proviene del griego que significa “alimento de los dioses” y es llamada así por el árbol del que es extraída (en realidad no contiene bromo). Es descubierta por el químico ruso Alexander Voskresensky en 1841. Se sintetiza a partir de la xantina hacia el final del siglo por el ganador del premio Nobel alemán Hermann Fischer en 1882, que es por lo que a veces se llama xantheose. Perteneció a la familia de las Metilxantinas (3,7-dimetilxantina) y tiene semejanzas con la cafeína (1,3,7-trimetilxantina) y la teofilina (1,3-dimetilxantina), como se observa en la figura.

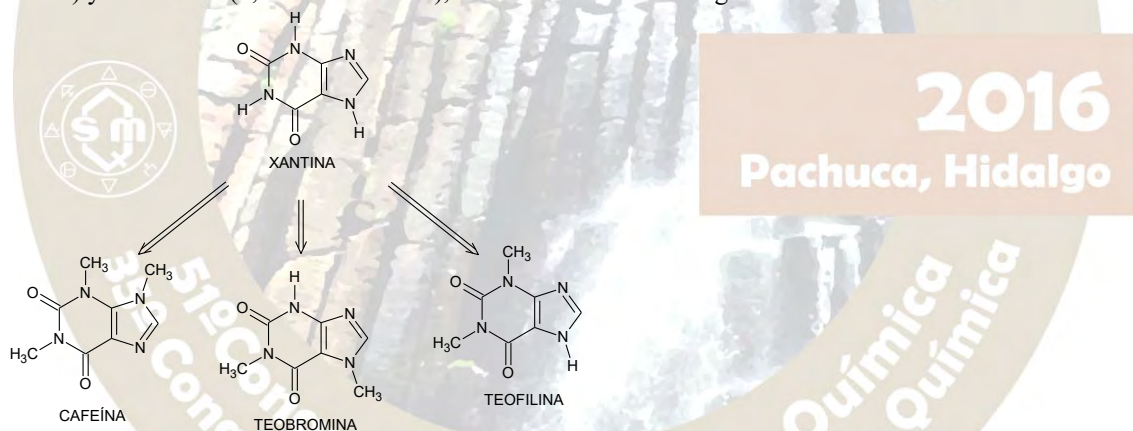


Figura 1. Estructura química de los derivados de la xantina.

La teobromina tiene efectos similares a la cafeína, pero mucho más débiles. Actúa como diurético, estimulante y efectos relajantes. Las concentraciones de teobromina en el chocolate varían dependiendo del tipo de chocolate, siendo el chocolate con leche el de menor cantidad de teobromina que el chocolate negro. Por ejemplo una muestra de 40g de chocolate contiene 240 mg de teobromina, así entre mayor sea su amargura mayor será el contenido de teobromina [1]. Usualmente se mide la cantidad de teobromina para conocer el contenido de cacao en el chocolate [2].

En el presente trabajo, se sometió la teobromina a un análisis térmico para conocer su temperatura y entalpia de fusión, así como pureza y capacidad calorífica. Un análisis térmico por calorimetría diferencial de barrido (DSC) proporciona información acerca de la variación de energía en forma de calor durante una reacción o cambio físico.

Materiales y metodología.

Obtención del compuesto: El compuesto Teobromina fue comprado de la empresa Sigma-Aldrich con un una pureza >99%

Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC): DSC es una técnica termo-analítica en la que la diferencia de calor entre una muestra y una referencia es medida como una función de la temperatura. Se utilizó esta técnica para la obtención de pureza, capacidad calorífica, temperatura y entalpía de fusión. El equipo utilizado es un DSC Q2000 de TA Instruments. El equipo esta acoplado a una computadora y con el programa TA Universal Analysis podemos interpretar y guardar los datos obtenidos. El DSC Q2000 está conectado a un sistema de enfriamiento RSC90. Durante las mediciones se utilizaron celdas herméticas proporcionadas por TA Instruments.

Determinación de la Pureza: Las celdas son pesadas tomando muestras entre 3 y 5 mg de compuesto y son selladas. Estas celdas son colocadas en el portaceldas de muestra dentro del horno del DSC y se programa el siguiente procedimiento en la computadora:

1. Calentamiento de temperatura ambiente a 320.00°C
2. Equilibrio a 320.00°C
3. Calentamiento de 15.00°C/min hasta 370.00°C

Una vez acabada la prueba, se obtiene un gráfico llamado termograma, en éste se observa un pico que es analizado mediante un programa y proporciona la información buscada, en este caso es la pureza, temperatura y entalpía de fusión.

Determinación de la Capacidad Calorífica (Cp): Antes de realizar los experimentos es necesario llevar a cabo una calibración al equipo, para ello se utiliza un material de referencia cuya capacidad calorífica es conocida en este caso se usa zafiro sintético. Para obtener la constante de calibración se usa la siguiente ecuación.

$$K = \frac{C_{p\text{reportado}}}{C_{p\text{obtenido}}} \quad (1)$$

Experimentalmente para la determinación de la Cp de la teobromina se usa el siguiente procedimiento: Se pesa la celda con una muestra de compuesto de 7-10 mg, para este proceso la celda no es sellada, por lo que es colocada en el portaceldas de muestra dentro del horno del DSC y se programa el siguiente procedimiento en la computadora:

1. Descenso de la temperatura ambiente a -10.00°C
2. Equilibrio a -10.00°C
3. Temperatura constante por 5 min
4. Calentamiento de 10.00°C/min hasta 60.00°C

Al acabar la prueba se obtendrá un termograma que será analizado del cual obtendremos la capacidad calorífica.

Resultados

En la tabla 1 se muestran los datos de pureza, capacidad calorífica, temperatura y entalpía de fusión obtenidos por DSC para el compuesto Teobromina, también se observa el valor promedio y la desviación estándar de la media.

TABLA 1. Resultados de Pureza, Capacidad Calorífica, Temperatura de Fusión y Entalpía de Fusión por DSC

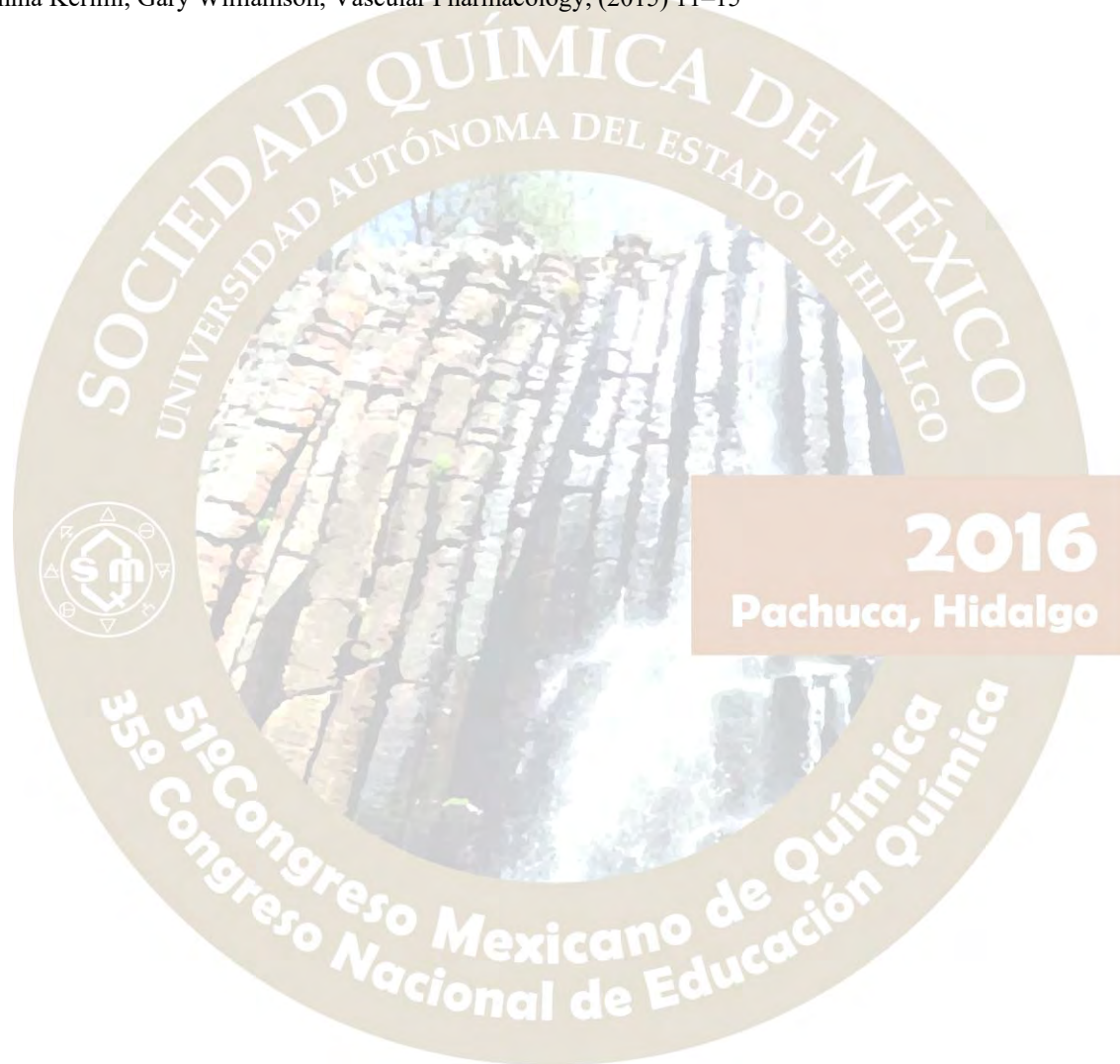
<i>m</i> (compuesto)/g	Pureza	T _{fus} /K	Δ _{fus} H/kJ·mol ⁻¹	C _p / J·g ⁻¹ ·K ⁻¹
2.3182	99.94	622.24	44.93	0.7179
2.4423	99.95	622.05	44.40	0.7318
2.3200	99.95	622.07	45.75	0.7227
1.9844	99.94	622.40	42.82	0.7195
3.3643	99.93	622.35	44.59	0.7185
2.4390	99.94	622.23	45.35	

99.94±0.01 622.22±0.14 44.64±1.02 0.7221±0.01

Se comprobó que la pureza del compuesto es mayor que la reportada por el proveedor de >99, siendo de 99.94. La capacidad calorífica es la cantidad de calor que necesita un cuerpo para elevar su temperatura, con los resultados obtenidos se puede argumentar que la Teobromina no requiere una cantidad de calor muy grande para subir su temperatura. Se continúa trabajando en las propiedades térmicas de la Teobromina.

Referencias

- [1] Cooper K.A., Campos-Gimenez E., Journal of Agricultural and Food Chemistry, 56 (2008) 260-265.
[2] Asimina Kerimi, Gary Williamson, Vascular Pharmacology, (2015) 11-15



ESTUDIO DEL IMPACTO DE LA PREDICCIÓN DE LA PRESIÓN DE VAPOR EN UN MODELO PREDICTIVO DEL EQUILIBRIO DE FASES DE MEZCLAS DE TRABAJO PARA APLICACIÓN A BOMBAS DE CALOR POR ABSORCIÓN

Rodrigo Iván Dorantes Martínez¹, Ana Lucía García Rodríguez¹, Mariano Jiménez Cármas¹, David Ramírez Ortega¹, Héctor Manuel Urbina González¹, Víctor Hugo Ocadíz Salazar¹, Víctor Daniel Rodríguez Avilés¹ y Luis Romeo Guillén Palacio^{1*}

¹Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad La Salle México. Benjamín Franklin 47 Col. Condesa, Del. Cuauhtémoc, México D.F. CP 06140

*Teléfono +52 5552789500 ext 2466 correo luis.guillen@ulsa.mx

Se propone un modelo predictivo para estimar las condiciones de operación y equilibrio de los sistemas binarios de mezclas de trabajo en bombas de calor por absorción a partir de ecuaciones cúbicas de estado (ECE). Las diversas ECE estudiadas presentan grandes variaciones con respecto a su predicción de la presión de vapor de las sustancias en la mezcla y se estudia un modelo combinado que incorpore ecuaciones de presión de vapor tipo Antoine (Antoine expandida) para mejorar su desempeño.

1. Introducción

A raíz del complejo escenario energético que demanda nuestro mundo moderno, cada vez es más común la práctica del empleo de fuentes energéticas no tradicionales, las cuales básicamente son las fuentes energéticas renovables y el calor de desecho. Dentro de la comunidad internacional, una de las tecnologías actuales para la recuperación y aprovechamiento de las fuentes energéticas no convencionales son las bombas de calor, en particular las bombas de calor por absorción.

Las bombas de calor son máquinas térmicas capaces de transferir calor en contra de su tendencia natural y espontánea de flujo, consumiendo trabajo en su operación. Los ejemplos más comunes y familiares de bombas de calor son los refrigeradores operados por el ciclo de compresión mecánica de vapor (CMV). Las bombas de calor por absorción son sistemas parecidos a los ciclos CMV pero substituyen el compresor y su requerimiento de energía mecánica por dos equipos de sorción y un circuito secundario de solución que permiten, a partir del aprovechamiento de los fenómenos fisicoquímicos de absorción y desorción entre un par de sustancias químicamente afines, emular la operación del compresor pero consumiendo calor en lugar de trabajo mecánico. (Herold, Radermacher, & Klein, 2016)

Es de vital importancia para el desarrollo de las tecnologías de bombas de calor por absorción el estudio y caracterización de las mezclas de trabajo y en ausencia de datos experimentales, la predicción y modelación de sus condiciones de equilibrio y saturación en los equipos de sorción de las bombas de calor por absorción.

2. Propuesta

Se propuso un modelo completamente predictivo para las condiciones de equilibrio de la mezcla amoníaco-agua a partir de ecuaciones cúbicas de estado (ECE). Se estudia la mezcla amoníaco-agua por dos razones, es un ejemplo típico de las mezclas de trabajo características de los sistemas de bomba de calor por absorción, además la amplia cantidad de datos experimentales y bibliográficos disponibles facilitan la comparación de los datos modelados con el comportamiento real de la mezcla.

Las ECE estudiadas son los modelos de Van der Waals (VDW), Redlich-Kwong (RK), Soave (S) y Peng-Robinson (PR), como ejemplos de los modelos cúbicos de estado de empleo más común y de mayor difusión en la industria y la docencia. Como parte de la modelación se desarrollaron las condiciones de equilibrio del sistema a varias presiones (0.5 a 5.0 bar) por

medio de los criterios de equilibrio correspondientes: $\bar{\phi}_i^L x_i = \bar{\phi}_i^V y_i$ y $x_i \gamma_i P_i^\circ \bar{\phi}_i^{L,sat} e^{\left[\frac{V_i^L (P - P_i^\circ)}{RT} \right]} = y_i P \bar{\phi}_i^V$ de acuerdo al caso. Se realizaron los diagramas de equilibrio propios para la caracterización de la mezcla de trabajo y el diseño de sistemas de bombas de calor por absorción, esto es, los diagramas T vs. Concentración, Concentración en el vapor vs. Concentración en el líquido y Entalpía vs. Concentración. Para el cálculo particular de la entalpía de la mezcla se definió un estado de referencia y se modelaron sus variaciones por efecto de cambios en la temperatura y presión: $\Delta H = \int_{T_i}^{T_f} C_p dT + \int_{P_i}^{P_f} \left[V - T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \right] dP$

y para el calor de mezclado de la solución $\left(\frac{\partial \Delta G_{mez}}{\partial T}\right)_{P, x_i} = -\frac{\Delta H_{mez}}{T^2}$ y $\Delta G_{mez} = \sum_{i=1}^{comp} x_i \left(\bar{G}_i^{ex} + RT \ln x_i\right) = \bar{G}^{ex} + RT \sum_{i=1}^{comp} x_i \ln x_i$, (Sandler & Sandler, 2006)

Como alternativa se estudia el impacto de una ecuación tipo Antoine expandida, $\ln P^\circ = \ln P_c + \frac{1}{\tau} (a(1 - \tau) + b(1 - \tau)^{1.5} + c(1 - \tau)^{2.5} + d(1 - \tau)^5)$, (Poling, Prausnitz, & O'Connell, 2001) en un modelo combinado con predicciones de coeficientes de fugacidad y actividad por parte de las ECE.

Los cálculos de los diversos modelos de equilibrio y los diagramas correspondientes se realizaron en EXCEL, ya que se requirió una hoja de datos para el cálculo de los múltiples puntos de equilibrio, además el programa se encuentra ampliamente disponible en cualquier ordenador que tenga instalado el MS Office. Para los datos correspondientes al comportamiento real de la mezcla de trabajo se emplearon las correlaciones de Pátek y Klomfar, (Pátek & Klomfar, 1995).

3. Resultados y análisis

A continuación se presentan los datos a 5 bares por ser los más representativos de la desviación entre las ECE estudiadas:

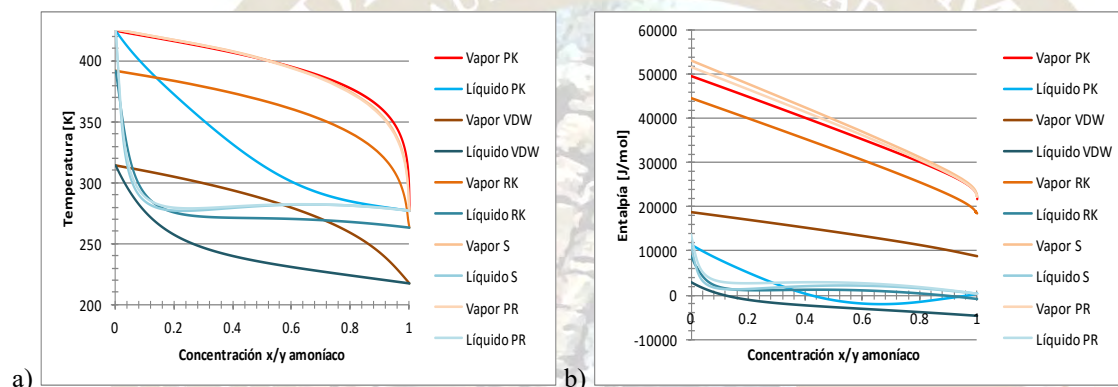


Figura 1. Diagramas modelados únicamente por las ECE: a) Temp.-Conc. y b) Entalpía-Conc.

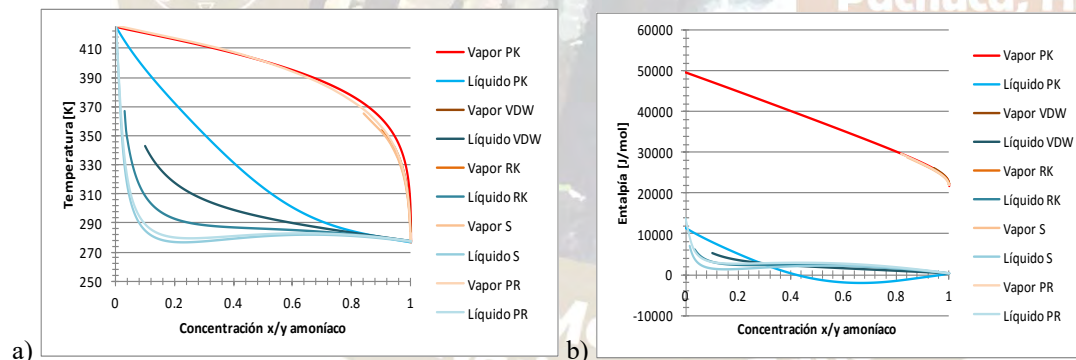


Figura 2. Diagramas modelados con la corrección de Antoine expandida: a) Temp.-Conc. y b) Entalpía-Conc.

Es de notar como en la Figura 1, las diversas ECE, al predecir valores diferentes para la presión de vapor, muestran grandes desviaciones de la Temperatura de saturación esperada tanto para la mezcla líquida como la vapor; es de notar como los modelos de VDW y RK son los de mayores desviaciones. La incorporación de una ecuación tipo Antoine expandida (Figura 2) incrementa la exactitud de los modelos, logrando que básicamente predigan el mismo comportamiento para las mezclas vapor en equilibrio.

4. Conclusiones

Los modelos cúbicos de estado predicen, con diferentes grados de exactitud, el comportamiento del equilibrio del sistema amoníaco-agua, pero es en la predicción de la presión de vapor cuando muestran las mayores desviaciones. Esto es muy

relevante dado que dicha predicción impacta directamente el valor de los coeficientes de fugacidad y actividad de los componentes en la mezcla, así como las concentraciones de cada componente en equilibrio.

Así, una adecuada estimación de la presión de vapor es fundamental para la correcta modelación del equilibrio físico del sistema. Dentro de las ECE, las más simples (VDW y RK) fallan al predecir de forma adecuada el comportamiento de la presión de vapor y por ende dan grandes variaciones en los valores de su equilibrio, pero la incorporación de ecuaciones de tipo Antoine permite corregir dicho comportamiento y darles una exactitud semejante a la de los modelos más complejos (S y PR).

Por otra parte, uno de los grandes inconvenientes de las ECE es que su predicción del comportamiento de la fase condensada es pobre y presenta grandes desviaciones, para todos los modelos, del comportamiento real de la mezcla de trabajo. Lo anterior se debe a que el parámetro que determina el comportamiento de la mezcla líquida es el coeficiente de actividad y al calcularse a partir de los coeficientes de fugacidad de los componentes líquidos estamos introduciendo dos desviaciones diferentes, una debida a la dificultad de modelar adecuadamente una mezcla líquida con una ECCE y la otra el emplear los coeficientes de fugacidad, idóneos para mezclas gaseosas, para la modelación de líquidos.

5. Referencias bibliográficas

Herold, K. E., Radermacher, R., & Klein, S. A. (2016). *Absorption chillers and heat pumps* (Second edition). Boca Raton, FL: CRC Press.

Pátek, J., & Klomfar, J. (1995). Simple functions for fast calculations of selected thermodynamic properties of the ammonia-water system. *International Journal of Refrigeration*, 18(4), 228–234. [http://doi.org/10.1016/0140-7007\(95\)00006-W](http://doi.org/10.1016/0140-7007(95)00006-W)

Poling, B. E., Prausnitz, J. M., & O'Connell, J. P. (2001). *The properties of gases and liquids* (5th ed). New York: McGraw-Hill.

Sandler, S. I., & Sandler, S. I. (2006). *Chemical, biochemical, and engineering thermodynamics* (4th ed). Hoboken, N.J: John Wiley.

2016
Pachuca, Hidalgo

RECUPERACIÓN DE TOLUENO DE UNA MEZCLA TOLUENO-BROMOPROPANO-AGUA

Miguel Ángel Cruz Paulin, Guadalupe Iveth Vargas-Rodríguez, Adolfo Obaya Valdivia, Yolanda Marina Vargas-Rodríguez*. Departamento de Ciencias Químicas. Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán-Universidad Nacional Autónoma de México, Campo No. 1. Av. 1 de mayo, Sta. María Las Torres, Cuautitlán Izcalli, Estado de México, México. C.P. 54740. México. ma_cruzpaulin@yahoo.com.mx, *ym_vargas@yahoo.com.mx

Resumen

Se realizó la recuperación de tolueno de alta pureza a partir de una mezcla de tolueno– bromopropano- agua, obtenida de corrientes de diversos procesos farmacocquímicos industriales. Se generó el diagrama Equilibrio Líquido Vapor (ELV) de la mezcla bromopropano-tolueno a presión constante. La recuperación se realizó de forma experimental por destilación fraccionada. Adicionalmente, se encontraron las condiciones óptimas para el proceso en una torre de destilación, utilizando el simulador de procesos SimSci PRO/II.

Introducción

La destilación es probablemente, el proceso de separación más ampliamente utilizado en la industria química e industrias relacionadas. Un buen entendimiento de los métodos utilizados para correlacionar los datos fisicoquímicos del ELV, es esencial, para la comprensión de la destilación y otros procesos de etapas de equilibrio.

La ventaja que presenta la simulación de procesos es debido a que a partir de datos reales, se validan los resultados obtenidos al resolver el modelo o la simulación. Se puede obtener información que permitirá el análisis, la síntesis y la optimización de la operación de cualquier etapa del proceso en donde la reproducibilidad de resultados es excelente. La importancia de la simulación de procesos ha sido reconocida por la industria como uno de los aspectos que debe reforzarse en la preparación del profesional.

Los procesos farmacocquímicos generan gran cantidad de residuos, la empresa Signa de México, preocupada por el impacto ambiental, se ha dado a la tarea del tratamiento y recuperación de sus residuos.

En este trabajo, se presenta la recuperación de tolueno de alta pureza de una mezcla tolueno-bromopropano-agua a partir de destilación fraccionada experimental y del simulador de procesos SimSci PRO/II.

Materiales y métodos

El tolueno y bromopropano utilizados para la curva de calibración fueron adquiridos de Sigma-Aldrich y se utilizaron sin purificar. La mezcla de tolueno-bromopropano-agua, fue obtenida de la empresa Signa de México. La composición de la mezclas binarias tolueno-bromopropano, se determinó a partir de la medición del índice de refracción (η) con un refractómetro de Abbe Erma Tokio Modelo 16419.

Curva de calibración: se realizó haciendo mezclas de 5 mL de diferentes relaciones tolueno/bromopropano (v/v). Las que se mantuvieron en matraces Erlenmeyer tapados con un tapón de hule para evitar cambios en la concentración por evaporación. Se determinó el índice de refracción de la mezclas y se trazó un gráfico de índice de refracción (η) en función de la fracción mol de tolueno (X_{Tolueno}).

Diagrama de ELV: se trabajó a presión constante (585 mm Hg). En un matraz de tres bocas de 20 mL, se armó un sistema de reflujo con dos termómetros, se colocaron 5 mL de una mezcla de tolueno/bromopropano y se llevó a temperatura de reflujo hasta que las temperaturas del líquido y vapor llegaron al equilibrio (misma temperatura). Se tomaron muestras del líquido y del vapor y se determinaron los índices de refracción.

Separación de las fases: la mezcla tolueno-bromopropano-agua, compuesta por dos fases (una orgánica y otra acuosa), se separó utilizando un embudo de separación. La composición de la fase orgánica se determinó en un cromatógrafo de gases SR8S, utilizando una columna MET-Biodiesel STAINLESS STEEL Capillary Column 14m x 0.53mm x 0.16 μ m film thickness.

Destilación fraccionada: se utilizó un equipo Quickfit 24/40 con una columna Vigreux para realizar la destilación fraccionada por lotes. En cada lote se destilaron diferentes proporciones de cabeza-cuerpo-cola, la composición de los destilados y residuos se determinó por η .

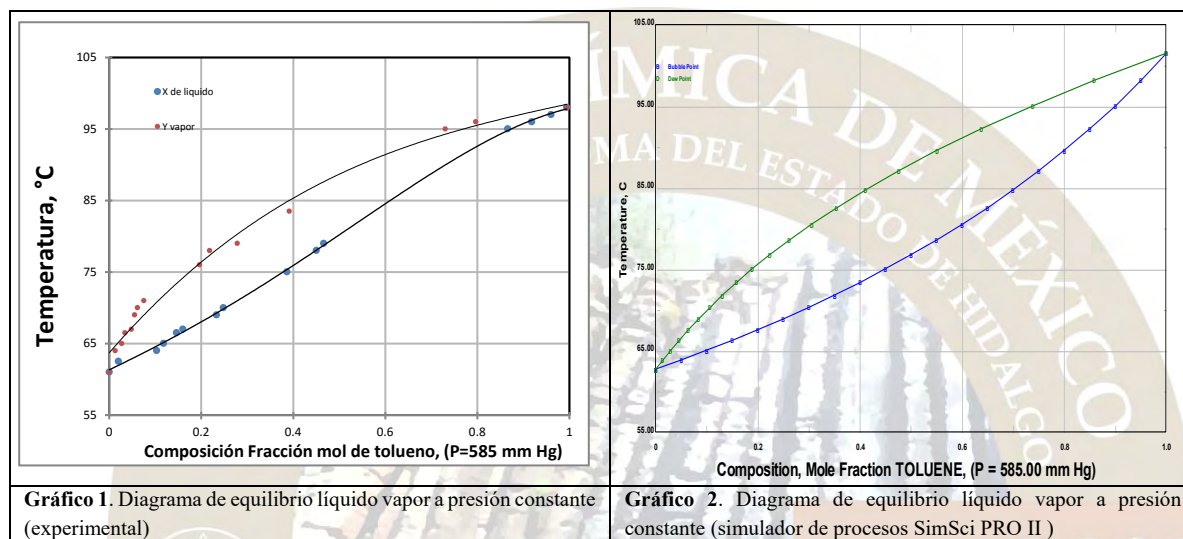
Simulación del proceso de destilación fraccionada: se realizó la destilación fraccionada con el simulador de procesos SimSci PRO/II versión 8.0 utilizando los siguientes parámetros para su operación: columna de 8 platos, un reboiler y un condensador (sumando 10 etapas), presión de operación 585 mm Hg, alimentación de 100 kg-mol/h (25 °C) y se evaluó la alimentación en

diferentes platos. Composición de la mezcla problema 98.3% de tolueno y 1.7% bromopropano. La simulación desarrollada fue destilación fraccionada de tipo continuo.

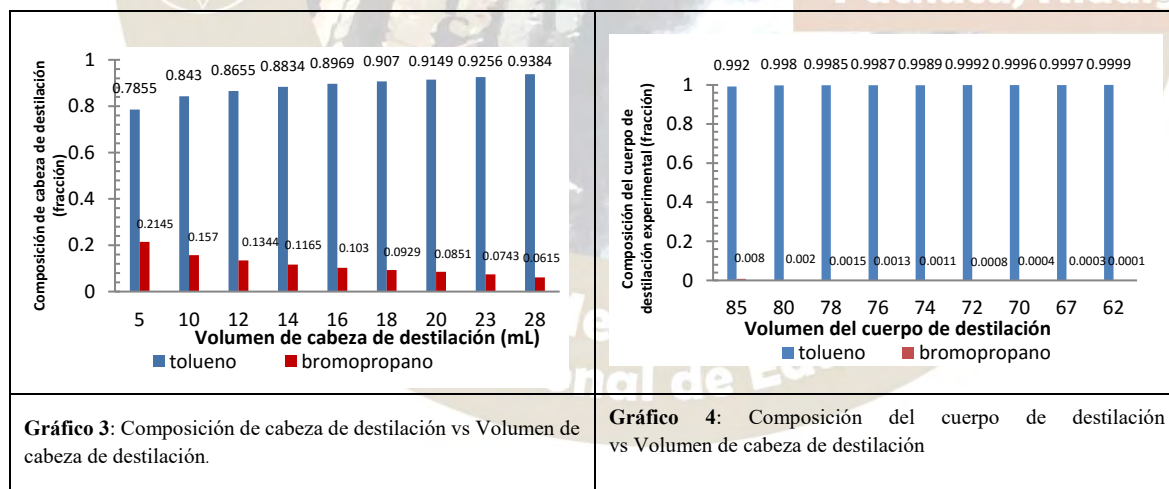
Resultados

Destilación fraccionada

El diagrama de ELV de tolueno y bromopropano obtenido de forma experimental, se muestra en la figura 1a, se observa que corresponde a un sistema ideal, sin formación de azeótropo. Después de separar las fases orgánica y acuosa, el análisis de la fase orgánica por cromatografía de gases fue de 1.7 % de bromopropano y 98.3 % de tolueno.



Considerando, que el compuesto más volátil se encuentra en menor proporción en la fase orgánica (bromopropano), se realizaron experimentos de destilación fraccionada tipo batch, con diferentes relaciones de cabeza-cuerpo como lo muestran los Gráficos 3 y 4, para destilar bromopropano y separarlo del tolueno.



Simulación del proceso de recuperación de tolueno

En la figura 2b, se presenta el diagrama ELV para la mezcla tolueno-bromopropano mediante el uso del simulador SimSci PRO/II. El diagrama obtenido por simulación presenta un comportamiento similar que el obtenido de forma experimental. En la figura 2a, se muestra el Diagrama de Flujo de Proceso (DFP) y el balance de materia y energía de la destilación simulada. En el simulador se evaluó la alimentación en cada uno de los platos de la columna, para encontrar el plato óptimo de alimentación. Los resultados de la composición de tolueno con base en el número de plato de alimentación se muestran en la Figura 2b, se obtiene un máximo de pureza de 99.7 % de tolueno, cuando se alimenta a la columna en el plato 3, con un volumen de destilado de 8%. Los resultados son similares en la destilación fraccionada experimental (Exp. 4).

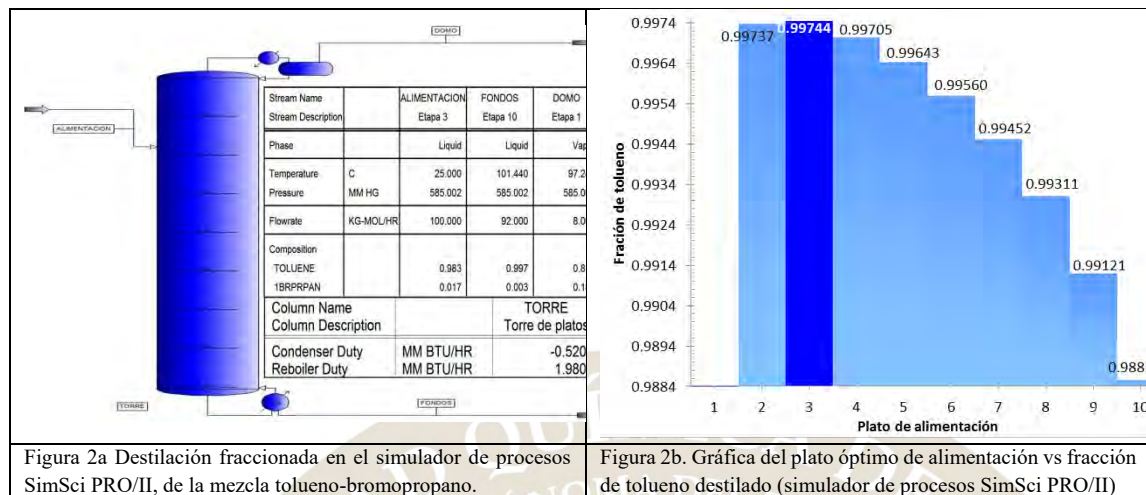


Figura 2a Destilación fraccionada en el simulador de procesos SimSci PRO/II, de la mezcla tolueno-bromopropano.

Figura 2b. Gráfica del plato óptimo de alimentación vs fracción de tolueno destilado (simulador de procesos SimSci PRO/II)

Conclusiones

La construcción del diagrama de ELV de la mezcla tolueno-bromopropano experimental, presentó menor precisión que el diagrama obtenido con el simulador, sin embargo permitió hacer un análisis real del proceso de destilación fraccionada y las mejores condiciones para la recuperación de tolueno fue cuando se destiló entre el 6-8% de la mezcla en un sistema tipo batch. Mediante la simulación de la destilación, en una columna de 8 platos, un reboiler y un condensador, las condiciones óptimas para la recuperación de tolueno de alta pureza fueron, presión de operación 585 mm Hg, alimentación de 100 kg-mol/h (25 °C), en flujo continuo, con alimentación en el plato 3 y con un volumen de destilado de 8% en el domo y 92% en la zona de fondos logrando una pureza del 99.744 % de tolueno. (Sinnott, 2005)

Agradecimientos

Esta investigación fue realizada con fondos de los proyectos DGAPA-UNAM PAPIIT IT101815 y RT101815

Referencias

- Henley, E. J. (2000). *Operaciones de separación por etapas de equilibrio en ingeniería química*. Distrito Federal, México: Reverte Ediciones S.A. de C.V.
- Hernández, J. (2008). *Simulación de procesos con SimSci PRO/II*. (FESZ, Ed.) México: Universidad Nacional Autónoma de México.
- Sinnott, R. K. (2005). *Chemical Engineering Design: Coulson & Richardson's Chemical Engineering* (4a ed., Vol. 6). San Francisco: Elsevier.
- Treybal, R. E. (s.f.). *Operaciones de transferencia de masa* (2a. ed.). (A. García, Trad.) McGRAW-HILL.

EVALUACIÓN DE LOS CAMBIOS EN LAS PROPIEDADES ELÁSTICAS DE MONOCAPAS DE LANGMUIR DE DIPALMITOILFOSFATIDILCOLINA POR LA ADSORCIÓN DE ANESTÉSICOS LOCALES

Alejandro Esparza¹, Alcione García González¹, Perla Elizondo Martínez¹ y Lucía Guadalupe Cantú Cárdenas¹.

¹Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Autónoma de Nuevo León, Av. Pedro de Alba S/N, Cd. Universitaria, San Nicolás de los Garza, N.L., C.P. 66451 México. alcione.garciagn@uanl.edu.mx

Resumen

Las monocapas de Langmuir, son películas de orden monomolecular generalmente construidas con moléculas anfifílicas, como los fosfolípidos y han sido ampliamente utilizadas como modelos de membrana celular. En este trabajo se evaluaron los cambios en las propiedades elásticas de las monocapas de Dipalmitoilfosfatidilcolina, debidas a la adsorción de anestésicos locales (Lidocaína y Bupivacaína) a diferentes concentraciones, mediante la técnica de Langmuir y la microscopía de ángulo de Brewster. Se encontró que a concentraciones de 1000 μM la Lidocaína se adsorbe con mayor facilidad.

Introducción

Una membrana celular es un sistema a través del cual ocurren las interacciones principales para el efecto terapéutico de diversos fármacos^{[1][2]}. La técnica de Langmuir permite estudiar la interacción de fármacos con membranas modelo. También, es posible calcular propiedades mecánicas y termodinámicas de ésta, así como dar seguimiento a las transiciones de fase mediante la Microscopía de Ángulo de Brewster (BAM). En este trabajo, se estudiaron las interacciones de dos anestésicos locales (AL's) Lidocaína y Bupivacaína, con membranas modelo de dipalmitoilfosfatidilcolina (DPPC) para determinar si hay una relación entre la potencia y los cambios producidos en las propiedades elásticas de éstas. Se obtuvieron los módulos de compresibilidad y se siguieron las transiciones de fases durante las isotermas mediante el BAM.

Materiales y métodos

Se dispersaron 50 μL de una solución de 1.0 mg mL^{-1} de DPPC (>99% Sigma) en cloroformo (HPLC Sigma), en una balanza de Langmuir-Blodgett mediana de la marca KSV NIMA, sobre una subfase de agua ultrapura (>17.5 $\text{M}\Omega \text{ cm}^{-1}$) y subfases de anestésico (Lidocaína o Bupivacaína, estándares secundarios, Sigma) a concentraciones de 10, 25, 50, 100 y 1,000 $\mu\text{moles L}^{-1}$. Posteriormente a la dispersión, se esperaron 15 minutos para que el solvente se evaporara completamente y se comprimió la superficie a una velocidad de 15 mm min^{-1} , a una temperatura constante de 25°C. Durante la isotermas se registraron los cambios en la presión superficial (Π) y se dio seguimiento a los cambios en las transiciones de fase líquido expandido (LE) a líquido condensado (LC), con el BAM (micro BAM, KSV NIMA), el cual estaba acoplado a la balanza de Langmuir-Blodgett. Se obtuvieron las isotermas y se calcularon los módulos de compresibilidad. Todos los experimentos fueron repetidos hasta asegurar su reproducibilidad, encontrando que siempre fue menor a 1.5 mN m^{-1} , lo cual no es estadísticamente significativo.

Resultados y Discusión

En la Figura 1, se observan los resultados de las isotermas de Langmuir para distintas concentraciones de cada AL's (0, 10, 25, 50, 100 y 1,000 $\mu\text{moles L}^{-1}$). En la Figura 1 (izq.), se muestran las isotermas correspondientes a la Lidocaína (LC) y en la Figura 1 (der) se presentan los de la Bupivacaína (BC). Se indica con líneas horizontales el valor correspondiente de la presión superficial, en las tres regiones principales de las isotermas. Se observa, tanto para lidocaína como para bupivacaína, un desplazamiento a la derecha, lo cual indica un fenómeno de incorporación de los AL's a la monocapa de DPPC, sin embargo, el principal punto a resaltar es un comportamiento atípico observado para ambos anestésicos, comprendido como un sistema en constante adsorción/desorción pues aumenta la presión superficial al incrementar la concentración, sin embargo esta desciende en la siguiente concentración para posteriormente volver a aumentar, lo cual es típico de un sistema meta-estable, estos resultados concuerdan con lo reportado en la literatura^[3].

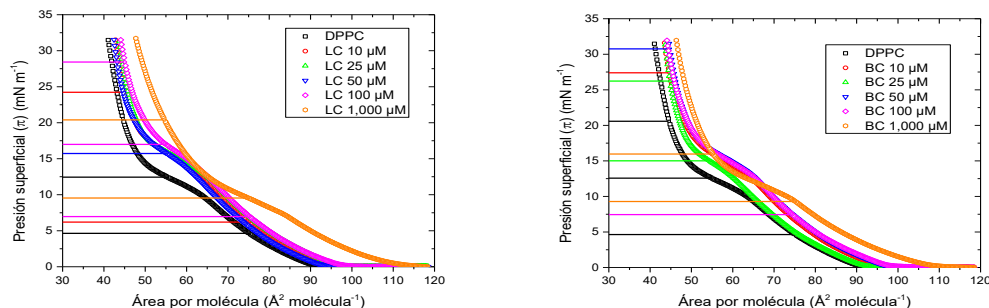


Figura 1. Isotermas de adsorción de LC (izq) y BC (der) en subfases a distintas concentraciones, a 25°C.

Por otra parte se realizó el seguimiento de las transiciones de fase de LE a LC por medio del MicroBAM, en el que se observa que el incremento en la claridad de la imagen indica un ordenamiento de las colas de los fosfolípidos, las cuales forman la monocapa y, al comparar sistemas con y sin AL's, se observa que la presencia de estos no afecta los patrones de dominio formados durante la transición de fase de LE a LC, lo cual se muestra en la Figura 2.

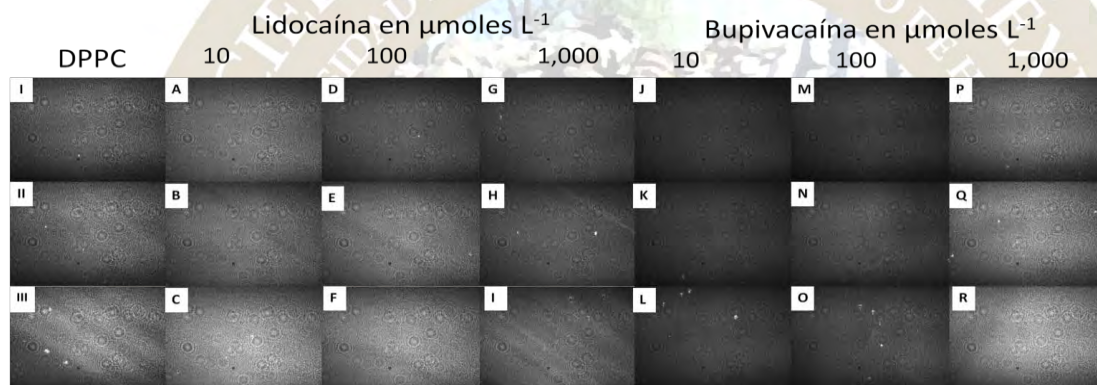


Figura 2. Micrografías de BAM de DPPC para LC y BC ordenadas en sus presiones superficiales como sigue: I-III DPPC (I = 5; II = 14; III = 22 mN m⁻¹) A-C 10 μmoles L⁻¹ LC (A = 5; B = 17 y C = 26 mN m⁻¹); D-F 100 μmoles L⁻¹ LC (D = 5; E = 17 y F = 25 mN m⁻¹); G-I 1,000 μmoles L⁻¹ LC (G = 4; H = 12 e I = 20 mN m⁻¹); J-L 10 μmoles L⁻¹ BC (J = 5; K = 16 y L = 22 mN m⁻¹); M-O 100 μmoles L⁻¹ (M = 5; N = 15 y O = 22 mN m⁻¹) y P-R 1,000 μmoles L⁻¹ (P = 5; Q = 12 y R = 20 mN m⁻¹).

Propiedades elásticas

Después de obtener las isotermas, se calcularon los módulos de compresibilidad para medir los cambios en las propiedades elásticas de las monocapas, mediante la derivada numérica de las isotermas usando la Ecuación (1)^[3]:

$$Cs^{-1} = -A \left(\frac{\delta\pi}{\delta A} \right) \quad \text{Ecuación (1)}$$

donde Cs^{-1} es el modulo de compresibilidad, A es el área por molécula y $(\delta\pi/\delta A)$ es la derivada de la presión superficial con respecto al área por molécula. En la Figura 3, se muestran las gráficas correspondientes a los módulos de compresibilidad para las distintas concentraciones, para Lidocaína (izq) y Bupivacaína (der). En esta figura se observa que para ambos AL's la afectación es de fluidización, con respecto al DPPC solo, lo cual está de acuerdo con lo observado en la literatura^[3], sin embargo, la mayor afectación ocurre para la Lidocaína a una concentración de 1000 μmoles L⁻¹. Se realizó un análisis comparativo entre las isotermas de LC y BC, para la concentración de 1000 μmoles L⁻¹ mediante un ANOVA de un factor, manteniendo el área por molécula a 55 Å² molécula⁻¹, encontrando que sí existe una diferencia significativa entre estas, lo cual indica que la diferencia estructural sí tiene efectos diferentes en la adsorción de los AL's.

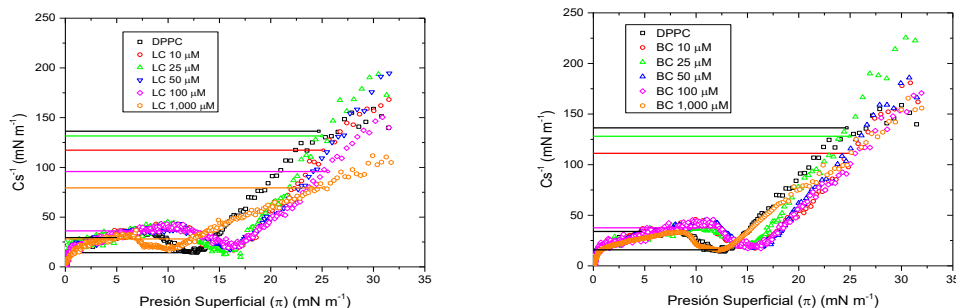


Figura 3. Gráfica de módulo de compresibilidad vs presión superficial a las distintas concentraciones de LC (izq) y BC (der).

Conclusiones

De acuerdo a lo observado podemos concluir que existe un comportamiento atípico, el cual se debe a un equilibrio meta-estable. Las afectaciones a la monocapa de DPPC son de fluidización para ambos AL's y que existe una preferencia a la adsorción de LC a una concentración de $1,000 \mu moles L^{-1}$. Finalmente, la adsorción de estos AL's no afecta en el arreglo de los fosfolípidos al ordenarse en la monocapa construida de acuerdo a lo observado con el BAM.

Bibliografía:

- [1] Katzung, B. G., Masters, S.B., & Trevor, A.J.; Farmacología básica y clínica. San Francisco: McGraw-Hill, 2012.
- [2] Kane, S. A., Floyd, S. D.; Interaction of local anesthetics with phospholipids in Langmuir monolayers, Physical review E, Vol. 62, pp. 8400-8408, 2000.
- [3] Geraldo, V., Pavinatto, F., Nobre, T., Caseli, L., Oliveira, O.; Langmuir films containing ibuprofen and phospholipids, Chemical Physics letters, Vol. 559, pp. 99-106, 2013.
- [4] Barnes, G., Gentle, I.; Interfacial science: an introduction; New York: Oxford University Press Inc., 2011

2016
Pachuca, Hidalgo

QUÍMICA AMBIENTAL(QAMB)

OBTENCIÓN DE ÓXIDO GRAFENO CON TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS

Maria Rosa Maya Rangel¹, Dafne Sarahia Guzmán Hernández¹, María Teresa Ramírez Silva¹, Silvia Corona Avendaño², Mario Romero Romo², Manuel Palomar Pardavé²

¹Universidad Autónoma Metropolitana Iztapalapa, Departamento de Química, Av. San Rafael Atlixco #186, Col. Vicentina, México, D.F., C.P. 09340.

²Universidad Autónoma Metropolitana Azcapotzalco, Departamento de Materiales, Av. San Pablo #180, Col. Reynosa-Tamaulipas, C.P. 02200, México, D.F.

*E-mail: mtrs218@xanum.uam.mx.com

Con la finalidad de llevar a cabo la síntesis del óxido de grafeno (OG) de manera económica y más amigable con el medio ambiente, se presenta la propuesta de la síntesis electroquímica del OG a partir de dos electrodos de barra de grafito en medio ácido, dicha síntesis se caracterizó mediante espectroscopia de infra rojo teniendo como resultado las bandas características del OG lo que corrobora el éxito de la síntesis propuesta en este trabajo.

Introducción

El carbono es un sólido de color negro brillante, existen distintas formas alotrópicas del carbono dependiendo de las condiciones en las que se puede encontrar en la naturaleza, como son el grafito, el diamante, los fullerenos, nanotubos de carbono y el grafeno. El grafeno es un material que ha sido estudiado en los últimos años debido a sus propiedades electrónicas, mecánicas, ópticas y térmicas, está formado por una monocapa de átomos de carbono de espesor, con forma hexagonal lo que le permite a cada átomo de carbono interactuar con una hibridación sp^2 con tres átomos de carbono, generando un enlace π deslocalizado, donde el par electrónico da las propiedades al grafeno [1].

El grafeno es un material con propiedades únicas; entre sus propiedades electrónicas destacan su flexibilidad y transparencia, sus constantes elásticas son las más altas medidas en un metal, es inerte químicamente, mantiene sus propiedades a temperatura ambiente y presión atmosférica, tiene una alta conductividad eléctrica intrínseca, una excelente conductividad térmica, una alta área superficial específica, una gran transmitancia óptica y una alta dureza mecánica [2]. Sin embargo, las propiedades dependen fuertemente del método de síntesis usado. Debido a la gran importancia que ha tenido el grafeno se han desarrollado diferentes métodos para su síntesis tales como deposición química de vapor, reducción con óxido de grafeno, exfoliación mecánica, exfoliación química, reducción de óxido de grafito, síntesis inorgánica, entre otras. La mayoría de estas técnicas son muy agresivas con el medio ambiente, utilizando reactivos altamente nocivos para la salud. Estas técnicas de síntesis dependen del método empleado para pequeña o gran escala, basándose en la pureza y precisión. En este trabajo se propone una síntesis electroquímica basada en los trabajos de Khaled y Prashant [3 - 4], utilizando electrodos de grafito para la obtención de óxido de grafeno, con la finalidad de aportar una química verde en la obtención de este material [5].

Materiales y métodos

Se trabaja con ácido sulfúrico (H_2SO_4) JT Baker, agua desionizada Milli-Q y dimetilformamida (DMF) Baker Analyzed A.C.S. Reagent.

Para imponer potenciales se utiliza un potencióstato BASi PWR-3 Power Module/potenciostat, como ánodo y cátodo se utilizan barras de grafito Alfa Aesar, 6.15 mm diámetro x 102 mm.

Espectrofotómetro de infrarrojo (IR) Perkin Elmer Spectrum GX, con una fuente MIR y con el accesorio de ATR (Attenuated Total Reflection).

Discusión de resultados

Para la síntesis del OG, se trabaja en una celda electroquímica con un sistema de dos electrodos en una solución de H_2SO_4 0.1 M. En este trabajo los electrodos propuestos y utilizados son barras de grafito. En la solución de sulfatos se sumergen los dos electrodos de grafito (ánodo y cátodo) y se aplican distintos programas de potencial, en el cual se varía el tiempo, la polaridad y el voltaje aplicado (1 a 8 V). El voltaje que se aplica pasa del ánodo al cátodo a distintas polaridades. Al finalizar el paso de corriente la solución que se encuentra en la celda electroquímica puede tener partículas suspendidas, que son desprendidas de las barras de grafito luego de la síntesis electroquímica. La solución se filtra al vacío y se agrega agua para eliminar el ácido aun presente y se seca a temperatura ambiente. Posteriormente el sólido se dispersa en DMF. Con la finalidad de caracterizar el OG obtenido se llevó a cabo un estudio de espectroscopia IR. En la figura 1(a) se presenta el IR de DMF y su estructura química, es posible observar las bandas características de esta molécula las cuales corresponden a enlaces $C=O$

en 1700 cm^{-1} , enlaces N-C en 1150 cm^{-1} , enlaces C-H en $3000\text{-}2800\text{ cm}^{-1}$ de tensión y $1400\text{-}1200\text{ cm}^{-1}$ de flexión además de la tensión de N-H en 3600 cm^{-1} aproximadamente. Estas bandas muestran que efectivamente en el medio se tiene DMF. En la figura 1b se muestra, en línea roja (1A) el espectro IR correspondiente al OG; el espectro IR presenta varios picos característicos del OG, que corresponde a vibraciones entre C-H a 2838 cm^{-1} , en 1671 cm^{-1} C=C, en 1374 cm^{-1} C-H, en 1150 cm^{-1} de tipo C-OH y en 1084 cm^{-1} de tipo C-O-C.

Para confirmar que la síntesis electroquímica del OG propuesta en este trabajo es reproducible se repitió el experimento y se tomo su espectro IR el cual se muestra en la figura 1b en línea color morado (2A). A pesar de que el espectro IR de OG, 1A, presenta un mayor porcentaje de transmitancia que el espectro IR de OG 2A, ambos espectros presentan las mismas vibraciones de enlaces C-H, C=C, C-OH, C-O-C.

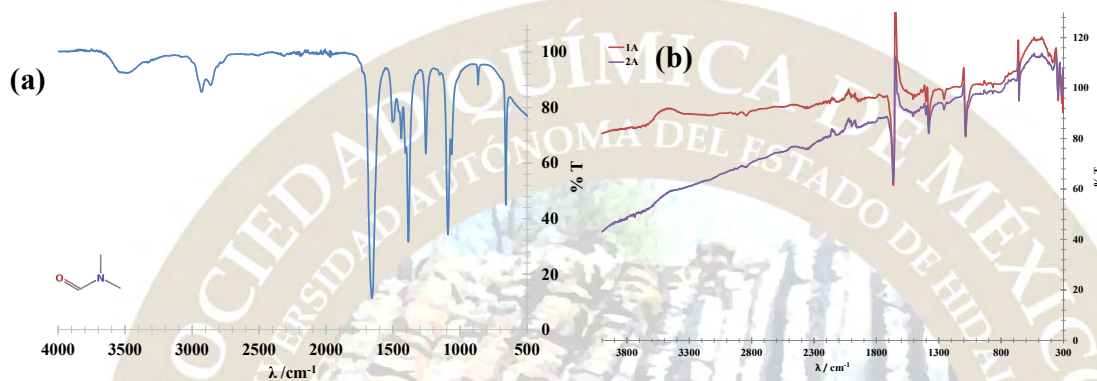


Figura 1. (a) Espectro IR de DMF. (b) Espectros IR de OG (1A y 2A, una segunda muestra), de síntesis electroquímica en H_2SO_4 0.1 M, usando dos barras de grafito como electrodos.

Conclusiones

Se presenta una síntesis electroquímica fácil, económica y amigable con el medio ambiente, para la síntesis de óxido de grafeno (GO) por medio de una síntesis electroquímica en medio ácido usando dos barras de grafito como electrodos, el OG obtenido por esta síntesis tiene grupos hidroxilo, epoxi, carbonilo y carboxilo. Este material es hidrófilo y forma suspensiones estables en DMF.

Agradecimientos

MRMR agradece a CONACyT por la beca otorgada para la realización del servicio social. MTRS agradece a CONACyT por el apoyo mediante el proyecto 23732 y la cátedra 2159 (DSGH). MTRS, DSGH, MPP, MRR y SCA, agradecen al SNI la distinción otorgada y el apoyo dado

Bibliografía

- [1] Yanwu Z., Shanthi M., Weiwei C., Xuesong L., Ji W. S., Jeffrey R. P., Rodney S. R.; Graphene and Graphene Oxide: Synthesis, Properties, and Applications; *Adv. Mater.* 2010, 22, 3906-3924
- [2] Huang X., Yin Z., Wu S., Qi X., He Q., Zhang Q., Yan Q., Boey F., Zhang H.; Graphene-Based Materials: Synthesis, Characterization, Properties, and Applications; *Small* 2011; 7;1876-1902.
- [3] Parvez K., Li R., Reddy S., Hernandez Y., Hinke F., Wang S., Feng X., Müllen K.; Electrochemically Exfoliated Graphene as Solution-Processable, Highly Conductive Electrodes for Organic Electronics; *ACS Nano*; 2013; 7; 3598-3606
- [4] Prashant T., Ch. Ravi Prakash Pate, M. A. Shaz, O. N. Srivastava; Synthesis of High-Quality Graphene through Electrochemical Exfoliation of Graphite in Alkaline Electrolyte, *Nanoscience Centre*; 2013; 1-10
- [5] Garriz Ruiz A., Química verde y reducción de riesgos, *Educación Química* 2009, (20) 4, 394-397.

APLICACIÓN DE LAS NUEVAS TECNOLOGÍAS DE LA INFORMACIÓN Y DE LA COMUNICACIÓN (NTIC) EN LA EVALUACIÓN DE IMPACTO AMBIENTAL POR MATRIZ DE LEOPOL EN LA MALINCHE, TLAXCALA.

Brayan Montiel Álvarez¹, M. C. Juana Silva López^{1,2}, M. C. Pablo Sánchez Luna¹, M. C. Carlos Santacruz Olmos¹, M. C. Juventino Montiel Hernández¹, M. C. Roberto Becerril Cruz¹.

¹Facultad de Ciencias Básicas Ingeniería y Tecnología, Universidad Autónoma de Tlaxcala, Calzada Apizaquito s/n Apizaco Tlaxcala, ²Centro de Investigación en Genética y Ambiente, Universidad Autónoma de Tlaxcala, Tlax. juanasilva@live.com.mx

Resumen

En este trabajo se presenta el estudio de Evaluación de Impacto Ambiental (EIA) en la fase de operación y mantenimiento de la reserva “La Malinche” conocida como Matlalcueitl o Malintzin Tlaxcala. Basado en la matriz de Leopold y Gómez Orea en categorías, mediante el uso de las Nuevas Tecnologías de la información y la comunicación (NTIC). Uno de nuestros objetivos fue la de desarrollar un estudio móvil que se carga al celular mediante una creación aplicada Android. Los resultados programados fueron comparados con la (EIA) realizada en campo de manera satisfactoria.

Introducción.

La Evaluación del Impacto Ambiental (EIA) es una herramienta indispensable ^(1, 2,3) que sirve para cuantificar los daños al ambiente por la actividad antropogénica. El propósito de disminuir significativamente el impacto ambiental producido por el sistema del aprovechamiento de zonas boscosas es preservar los biomas ⁽¹⁾. Algunas características y jerarquización de los impactos ambientales de la técnica de Gómez Orea son: físicas, químicas, factores culturales y/o socioeconómicos de la población del entorno ^(4, 5, 6). La identificación y evaluación de los impactos es mediante la matriz de Leopold utilizando los criterios de naturaleza del impacto, tipo de acción, extensión, temporalidad y reversibilidad. Cabe mencionar que a través del uso de las Nuevas Tecnologías de la información y la comunicación (NTIC), es posible abundar en la explicación puntual de los impactos identificados y evaluados en el proyecto en “La Malinche”, Tlaxcala.

La forma de “La Malinche” no es precisamente la de un cono volcánico simétrico como lo son, en cierta medida, el Citlaltépetl o el Popocatepetl. No obstante, cuenta con extensas laderas, algunas de las barrancas más escarpadas del país y varios picos secundarios, como el Tlachichihuahua o la Chichita (4,100 msnm), el Xaltonalli (3,890 msnm) y el Chicomecanao (3,650 msnm). En las inmediaciones, se encuentran algunos cerros como el Cuatlapanga (2,899 msnm) al nor-noroeste, el Xalapasco (2,752 msnm) al noreste, el Tintero (2,912 msnm) y el Pinal (3,279 msnm) al sureste.

En “La Malinche” conocida como Matlalcueitl o Malintzin, Tlaxcala, se encuentra bosque de encino (*Quercus laeta*, *Q. obtusata*, *Q. crassipes*), que a menudo están asociados con el ocote chino (*Pinus leiophylla*) y pino blanco (*Pinus pseudostrobus*).

En la zona de estudio, todavía es común encontrar algún tipo de fauna silvestre como por ejemplo: conejo (*Silvilagus floridanus*), liebre (*Lepus californicus*), tuza y tlacuache (*Didelphis marsupialis*), reptiles como víbora de cascabel (*Crotalus* sp.).

En base a todas estas virtudes naturales y sus riquezas nos dimos a la tarea de proponer un estudio de campo en la cual se adopte la técnica mencionada, para la identificación y evaluación del impacto. Permitirá la elaboración de medidas de prevención y mitigación, acordes tanto en sentido espacial como en temporal de la zona de estudio en “La Malinche”, Tlaxcala ^(7,8).

Es por ello que el objetivo principal del presente trabajo fue realizar un estudio de Evaluación de Impacto Ambiental (EIA) en la etapa de preparación del sitio con la finalidad de identificar los atributos y proponer un mecanismo para minimizar los daños al medio ambiente, mediante el uso de las Nuevas Tecnologías de la información y la comunicación (NTIC), con el uso de un dispositivo móvil que se carga al celular donde se crea una aplicación Android. Los resultados programados fueron cotejados con la Evaluación de Impacto Ambiental realizada en campo de manera satisfactoria bajo un modelo humanista

integrador basado en competencias tal como lo marca la filosofía de nuestra Universidad Autónoma de Tlaxcala de los alumnos de la Licenciatura en Computación.

Exposición.

La Evaluación del Impacto Ambiental (EIA) se ha convertido en uno de los principales instrumentos preventivos para el control de los Impactos Ambientales que una obra o actividad puede causar al ambiente. “La Malinche” conocida como Matlalcueitl o Malintzin, Tlaxcala, se caracteriza por ser una zona urbana con frondoso bosque de encino y ocote donde durante los meses de lluvia de julio y agosto se desarrolla un ecosistema característico. Sin un estudio de (EIA) es difícil cuantificar los impactos generados por una obra y las medidas de mitigación que se deben tomar para preservar el paisaje de manera integral.

Con la herramienta de Android desde el más antiguo hasta el más actual equipo móvil se podrá personalizar la interfaz diseñada por los alumnos de la Lic. En Computación. Los colores de las mismas e incluso, la aplicación no pesa más de 5 megas la APK ya instalada pesa alrededor de 14 a 20 megabytes, lo cual lo hace una aplicación ligera y muy funcional para solucionar el problema, también es capaz de generar un documento en Word Excel a texto plano, es decir, nos facilita la (EIA) en diferentes lugares de manera móvil con una alta exactitud y precisión idónea para nuestras necesidades, con la finalidad de ejemplificar en el aula y en campo la aplicación de los conocimientos obtenidos bajo un modelo humanista integrador basado en competencias, tal como lo marca la filosofía de nuestra Universidad Autónoma de Tlaxcala en México, de tal forma el alumno valora las riquezas naturales, conozca su ecosistema, cultura, entre otras cosas, en pro del desarrollo integral de la zona de impacto, preservando la presente y futuras generaciones bajo un esquema de implementación social, retribuyendo a la comunidad sus conocimientos a favor de una sociedad comprometida con su entorno.

Discusión de resultados.

Para ponderar el rango en el que se presenta el impacto, se relaciona la sumatoria de la evaluación con la siguiente tabla clasificadora de impactos que van desde bajos, medios y altos dependiendo su afectación al medio ambiente (**Tabla 1**)

(**Tabla 1**) Cuantifica los impactos por el método de Leopold

Impacto Bajo	Impacto Medio	Impacto Alto
0-2	3-5	6-8

En el Método de Leopold y Gómez Orea consideran cuatro etapas de la (EIA), la primera es la preparación del sitio, la **segunda** es construcción, la tercera es operación y mantenimiento una cuarta y última es el abandono del sitio. Para todas ellas se manejan atributos y jerarquías en este trabajos presentamos resultados de la (EIA) para la primera etapa. En sumatoria tenemos que en la etapa de preparación del sitio se generarán 3 impactos importantes, 1 medio, 21 moderados, 24 muy moderados. Para un total de 54 impactos ambientales, de los cuales 49 son adversos y 5 benéficos. DE aquí llegamos a los tipos de impactos en la etapa de preparación del sitio (**Tabla .2**)

(**Tabla. 2**) Resultados del tipo de impactos en la etapa de preparación del sitio.

RANGO	NEGATIVO O ADVERSO	POSITIVO O BENÉFICO
MUY IMPORTANTE		
IMPORTANTE	3	
MEDIO	1	
MODERADO	21	
MUY MODERADO	24	5

Todo ello fue la base del estudio de campo con la finalidad de estimar los daños de la geología y su impacto en la zona. Los cuales se compararon con el diseño de Android con resultados muy satisfactorios.

Material y Métodos

Una particularidad en la elaboración del proyecto en “La Malinche”, basado en la matriz de Leopold y Gómez Orea es el estudio en la preparación del sitio basado en las siguientes acciones: Selección del sitio, (elaboración de estudios topográficos, curvas de nivel y mecánica de suelos), caminos de acceso, despalme, limpieza del terreno, nivelación y compactación del terreno, uso de maquinaria, transporte de personal, combustible, generación de residuos sólidos, residuos líquidos, generación de residuos peligrosos y por último contratación de mano de obra, ellos son algunos elementos que se deben de valorar en la etapa de preparación del sitio para poderla acondicionar como una zona ecoturística. La evaluación, a nivel puntual, de los posibles impactos ocasionados en “La Malinche”, se realizó utilizando una técnica matricial en la que, por un lado, se establecen las diferentes actividades del proyecto y, por el otro, se indican los atributos ambientales, a fin de que, al cruzar la información del proyecto con la del ambiente, es posible identificar los impactos ambientales y, posteriormente, realizar su evaluación y descripción. De manera complementaria, se anexa la (Tabla. 2) en donde, con base en la calificación de los criterios descritos, se evalúa de manera cuantitativa la presencia del tipo de impactos en la etapa de preparación del sitio. De esta forma se generó la siguiente Matriz de Leopold, para la Identificación de Impactos.

Con la herramienta de Android desde el más antiguo hasta el más actual pudiendo aplicar el marcado de aplicaciones, se puede tener la opción de personalizar la interfaz los colores de las mismas e incluso, la aplicación no pesa más de 5 megas la APK ya instalada pesa alrededor de 14 a 20 megabytes, lo cual lo hace una aplicación ligera y muy funcional para solucionar el problema, también es capaz de generar un documento en Word Excel a texto plano. Conocido como TXT para poder imprimirlo mediante herramientas de edición de documentos, permite guardar los datos para su previa revisión y modificación. Con éste estudio de campo afirmamos los conocimientos obtenidos en el aula bajo un modelo humanista integrador basado en competencias, filosofía de nuestra Universidad Autónoma de Tlaxcala en México, de tal forma el alumno valora las riquezas naturales, conoce su ecosistema, cultura, en pro del desarrollo integral de la zona de impacto. Este trabajo es una herramienta muy valiosa que sirve para ejemplificar académicamente a los alumnos de nivel medio superior la importancia de la (EIA) en favor de la sociedad en vías de un desarrollo sostenible. Con un fundamento teórico aplicado favoreciendo el crecimiento tanto personal como comunitario en la sociedad que nos rodea.

Conclusiones

En el desarrollo del proyecto “La Malinche” no se generarán impactos significativos por afectaciones a especies de flora o fauna endémicas, con estatus de conservación y/o de valor comercial. La economía local y regional, la calidad de vida de un sector de la población y el empleo, representan 3 impactos ambientales BENEFICO SIGNIFICATIVOS. No se prevé la generación de impacto sobre el atributo agrícola. Por lo que se prevé un impacto ambiental ADVERSO NO SIGNIFICATIVO. Siendo ellos aplicados al diseño Android y manipulados desde el celular.

En la Universidad Autónoma de Tlaxcala presenta un modelo humanista basado en competencias, donde el alumno genera sus mecanismos de apropiación del conocimiento, aplicándolo a comunidades rurales impactando de manera positiva a la sociedad, a favor de un crecimiento sostenible.

Gracias a este proyecto se logró realizar un estudio de impacto ambiental en la etapa de preparación del sitio, identificando los atributos de la (EIA) haciendo uso de (NTIC) basados en la Matriz de Leopold y Gómez Orea.

Bibliografía

- (1) Davis, L. M. y Masten, J. S. 2004. Ingeniería y ciencias ambientales, editorial. McGraw- Hill, 236-237 pp
- (2) Carcer, P.L., 1999. La degradación y la protección del paisaje. Ediciones Catedra, S.A. Madrid, España. 211-216 pp.
- (3) León, P. J. D. 2009. Evaluación Del Impacto Ambiental De Proyectos De Desarrollo. 16-24 pp
- (4) Gómez Orea Domingo. Evaluación de Impacto Ambiental 2a edición. Ediciones Mundi-Prensa. 2003.
- (5) Vásquez, T. G. A. 2004. Ecología y formación ambiental. Segunda edición. Editorial McGraw-Hill. 236 pp
- (6) Harris P. S., 2000. Archaeological geology and geochemistry of Pentelic marble, Mount Pentelikon, Attica, Greece. 2000
- (7) Nebel. J. B., Wright, T. R. 1999. Ciencias Ambientales. Ecología y desarrollo sostenible. Sexta Edición. Editorial Pearson. Prince-Hall. 178-180 pp.

⁽⁸⁾ Jiménez, C. B. 2000. La contaminación ambiental en México: causas, efectos y tecnología apropiada. México. Editorial Limusa, Colegio de Ingenieros Ambientales de México, A.C., Instituto de Ingeniería UNAM.

Agradecimiento: Universidad Autónoma de Tlaxcala, FCBIyT.



DETERMINACIÓN DE METALES PESADOS EN EL GRANO DE MAÍZ (CB-052), SUELO DE CULTIVO Y AGUA DE IRRIGACIÓN DE LA COMUNIDAD DEL DENDHO, ATITALAQUIA, HIDALGO.

Contreras Bárbara José Roberto¹, González Monroy Blanca Eva¹, Guzmán Palma Jesús Antonio¹,
Ramírez Ramírez Giuliani¹ y Soto Rodríguez Diana Laura¹

¹Instituto Tecnológico de Atitalaquia. contreras@itatitalaquia.edu.mx

Resumen

Muestras de maíz (híbrido CB-052), suelo de cultivo y agua de riego del sector 003 de la comunidad del Dendho, Atitalaquia, Hidalgo, se analizaron por Espectroscopia de Absorción Atómica para los siguientes metales: cobre, cromo, cadmio, níquel, cinc y plomo. Los resultados para el grano de maíz indicaron concentraciones de cinc y plomo cercanas a los límites establecidos por la World Health Organization. Las concentraciones de cobre, cromo, cadmio, cinc y plomo en el suelo superan los límites establecidos en la NOM-001-SEMARNAT-1996 mientras que el agua cumple con los mismos.

Introducción

El maíz es el cultivo más importante del país desde el punto de vista alimentario, político, económico y social según Fernández Suárez et al. (2013), siendo la principal fuente de alimentación en México. Éste cereal cubre poco más de la mitad de la superficie agrícola sembrada en el país, con aproximadamente 7.5 millones de hectáreas, de las cuales 1369 ha se siembran en el municipio de Atitalaquia, Hidalgo.

En el Valle del Mezquital los cultivos de maíz son irrigados con aguas negras provenientes de la Zona Metropolitana del Valle de México (ZMVM), éstas no reciben ningún tipo de tratamiento antes de ser utilizadas, arrastrando consigo diversos componentes como grasas, aceites y metales pesados. El estudio de estos últimos resulta de vital importancia ya que pueden representar un factor importante para la intoxicación del suelo y por ende del cultivo, que además al entrar a la cadena trófica genera bioacumulación en organismos que no pueden asimilarlos lo que provoca daños a la salud. Algunas de las consecuencias de la ingesta de metales pesados en el organismo, es la disminución de nutrientes esenciales que debilita las defensas inmunológicas, genera retraso del crecimiento, provoca alteraciones en facultades psicosociales, discapacidades asociadas a la desnutrición y tasas superiores de cáncer gastrointestinal como lo refiere Khan S. (2008). Un estudio realizado por Álvarez M. (2007) en suelos del Valle del Mezquital detectó la presencia de cromo (Cr), cobre (Cu), cadmio (Cd), níquel (Ni), plomo (Pb) y cinc (Zn), por lo que resulta importante el análisis de estos metales en el grano de maíz que se cultiva en ésta región. Además es importante enfatizar que los riesgos a la salud de la población deben ser evaluados considerando el consumo crónico de los metales pesados en alimentos como en el grano de maíz y sus derivados.

En la comunidad del Dendho, Atitalaquia, Hidalgo, no existen datos sobre estudios de la presencia de metales pesados en el grano de maíz híbrido CB-052 aun cuando es la principal fuente de alimentación, es por ello que para la presente investigación se hace uso de este híbrido.

Materiales y métodos

La primera parte del proyecto consistió en una revisión bibliográfica y una vez detectada la ausencia de estudios referentes a la presencia de metales pesados en el maíz híbrido CB-052, se procedió a continuar con la investigación.

Para la fase experimental el grano de maíz se recolectó de manera aleatoria tomándose una muestra representativa mediante la técnica de cono y cuarteo, posteriormente se molió para homogenizar, se pesaron 0.25 g en un vaso de precipitado de 100 mL y se agregaron 5 mL de ácido clorhídrico y 5 mL ácido nítrico. La digestión se realizó por dos horas y media en una campana de extracción colocando el vaso en una parrilla a 300 °C con un vidrio de reloj encima, la solución restante se aforó a 100 mL con agua destilada y se filtró, de la disolución se tomó 0.1 mL y se aforó a 10 mL con agua destilada. La disolución obtenida se introdujo al equipo de Espectroscopia de Absorción Atómica (EAA) Analyst 2000-modelo 2005/204/902 haciendo uso de la lámpara correspondiente para la cuantificación de cada metal. El muestreo de agua se basó en la norma NMX-AA-003-1980 y para el suelo se hizo uso de la norma NMX-AA-132-SCFI-2006, y el procedimiento para su análisis posterior fue similar al descrito para el grano de maíz.

Resultados y discusión.

Los resultados obtenidos por la técnica de Espectroscopia de Absorción Atómica del análisis del maíz híbrido CB-052 cultivado en el Dendho e irrigado por el Distrito de Riego 003 indican la presencia de Pb a una concentración de 3.96 ppm y 35.64 ppm para Zn. En la figura 1 se visualizan los resultados obtenidos y son comparados con los límites máximos permisibles establecidos por la World Health Organization (WHO) referido por Masona, C. (2011). Estudios similares en grano de maíz Caimán y Ocelote realizados por Prieto F. et al. (2007) encontraron la presencia de Pb a una concentración de 0.196 ppm y 0.22 ppm respectivamente. Cabe mencionar que el resto de los metales pesados: Cd, Cr, Cu y Ni no se encontraron. Con fines comparativos se realizó el mismo análisis de EAA al maíz híbrido CB-052 cultivado en otra comunidad aledaña denominada Tezoquipa pero irrigado por otro Distrito de Riego tal como el 112. Los resultados no muestran la presencia de dichos metales a diferencia del grano de maíz cultivado en el Dendho. El contraste entre ambas muestras puede atribuirse a los diferentes distritos de riego empleados para la irrigación del cultivo, es importante mencionar que en el cauce del Distrito de Riego 003 se encuentra ubicado el Parque Industrial Tula-Tepeji-Atitalaquia, siendo un posible factor que influye en la diferencia de concentraciones.

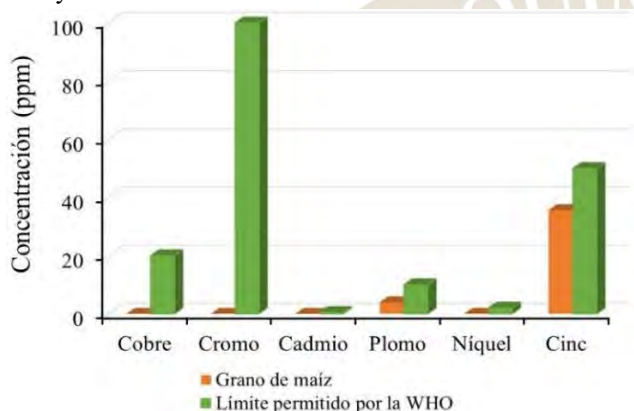


Figura 1. Comparación de la concentración de metales pesados en el grano de maíz cultivado en el Dendho y los límites máximos permisibles establecidos por la World Health Organization.

De igual manera se hicieron análisis de suelo y agua de la comunidad del Dendho y Tezoquipa con el fin de identificar si ambos factores influyen en la presencia de los metales pesados en el grano de maíz. Los resultados se muestran a continuación en las figuras 2 y 3.

La figura 2 muestra las concentraciones de metales pesados halladas en aguas de ambos distritos, en el Distrito de Riego 003

se encontraron 0.02 ppm de Cu, 0.03 ppm de Cr, 0.01 ppm de Cd, 0.02 ppm de Pb y 0.05 ppm de Zn no hallándose Ni, mientras que en el Distrito de Riego 112 se detectaron 0.02 ppm de Cu, 0.01 ppm de Cd y 0.03 ppm de Pb no encontrándose Cr, Ni y Zn. Aunque estas concentraciones de metales pesados en el agua de irrigación están dentro de los límites establecidos por la NOM-001-SEMARNAT-1996, no se debe pasar por alto que estos se pueden acumular en el suelo y a la larga generar problemas de bioacumulación en los cultivos. Estudios realizados por Vázquez A. (2001) indican que en el Distrito de Riego 003 se encontró 0.054 ppm de Pb, un valor aproximadamente dos veces mayor al encontrado en este trabajo.

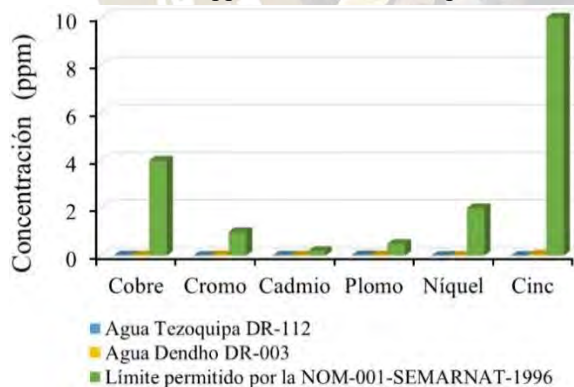


Figura 2. Metales pesados en agua de irrigación de las comunidades Dendho y Tezoquipa.

En la figura 3 se muestran las concentraciones de los metales estudiados en el suelo de las comunidades Dendho y Tezoquipa. En el Dendho las concentraciones fueron: Cd 1.60 ppm, Cu 26.40 ppm, Cr 1.60 ppm, Pb 32.40 ppm, Ni 0.8 ppm y Zn 34.80 ppm, mientras que en Tezoquipa se encontraron 0.20 ppm de Cd, 7 ppm de Cu, 0.6 ppm de Ni, 4.4 ppm de Pb y 14.8 ppm de Zn sin detectarse Cr. Las concentraciones de los metales pesados obtenidas en el Dendho son mayores a los límites máximos permisibles establecidos por la NOM-001-SEMARNAT-1996 a

excepción del Ni. En el caso de Tezoquipa únicamente el Cu y Zn superan dichos límites. Las altas concentraciones de metales pesados en el suelo del Dendho se le pueden atribuir al uso de aguas residuales para la irrigación de los cultivos desde hace ya más de 100 años. Estudios realizados por Álvarez (2007) demuestran la presencia de Cr a una concentración de 103 ppm y 193 ppm de Zn en suelos del Valle del Mezquital siendo superiores a los encontrados en el presente trabajo.

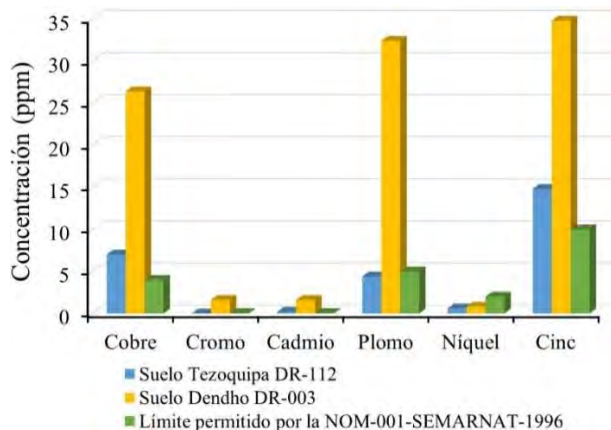


Figura 3. Metales pesados en suelos de cultivo de las comunidades del Dendho y Tezoquipa en comparación con los límites establecidos por la NOM-001-SEMARNAT-1996.

Conclusiones

El grano de maíz cultivado en la comunidad del Dendho, Atitalaquia, Hidalgo, presenta concentraciones de Zn y Pb cercanas a los límites permisibles establecidos por la WHO. Refiriéndose al agua de irrigación perteneciente al Distrito de Riego 003, todos los metales estudiados se encuentran bajo la

NOM-001-SEMARNAT-1996. Con respecto al suelo de cultivo de la misma comunidad, los metales pesados estudiados Cr, Cd, Cu, Pb y Zn a excepción del Ni rebasan los límites máximos permitidos por la NOM-001-SEMARNAT-1996. Se debe considerar que a futuro estas concentraciones de metales pesados pueden incrementar en el grano de maíz, de ahí la necesidad de implementar un sistema de monitoreo e iniciar con un programa de biorremediación en los suelos de cultivo de esta misma comunidad.

Bibliografía

1. Fernández R., Morales L., Gálvez A. (2013). Importancia de los maíces nativos de México en la dieta nacional. Una revisión indispensable. *Revista Fitotecnia Mexicana*. Vol. 36, 275-283.
2. Khan S., Q. C. (2008). Health risks of heavy metals in contaminated soils and food crops irrigated with wastewater in Beijing, China, *Environmental Pollution*. Vol. 152, No. 3.
3. Álvarez M. (2008). Determinación de metales pesados en suelos agrícolas del Valle del Mezquital, Hgo. Tesis de Licenciatura en Biología, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo.
4. Masona, C. (2011). Assessment of Heavy Metal Accumulation in Wastewater Irrigated Soils and Uptake by Maize Plants (*Zea Mays L*) at Firlé Farm in Harare. *Journal of Sustainable Development*, Vol. 4, No. 6.
5. Prieto F., Méndez M., Martínez F., Prieto J. (2007), *Revista Latinoamericana de Recursos Naturales*, Vol. 3, No. 2: 100-110.
6. Vázquez A., Justin L., Siebe C., Alcántar G., De la Isla M. (2001). Cadmio, Níquel y Plomo en agua residual, suelo y cultivos en el Valle del Mezquital, Hidalgo, México. *Agrociencia* Vol. 35, No.3, 267-274.
7. Norma Oficial Mexicana NOM-001-SEMARNAT-1996 que establece los límites máximos permisibles de contaminantes en descargas de aguas residuales en aguas y bienes nacionales. México, D.F, México, 1996.

SÍNTESIS DE MEDIO ADSORBENTE CON FeSO_4 PARA REMOCIÓN DE ARSÉNICO EN AGUA

Sofía E. Garrido-Hoyos¹, Lucía González Espinoza²

Instituto Mexicano de Tecnología del Agua¹

Paseo Cuauhnáhuac No. 832, Colonia Progreso, Jiutepec, Morelos.

sgarrido@tlaloc.imta.mx

Universidad de las Américas Puebla²

Ex Hacienda Sta. Catarina Mártir sin número, San Andrés, Cholula, Puebla

Resumen

Se realizó la síntesis de un material adsorbente constituido por $\text{Fe}(\text{OH})_2\text{Fe}(\text{OH})_3$, el cual se utilizó para la remoción de arsénico en agua, probando 5 concentraciones de adsorbente de 0.5, 1, 1.5, 2 y 2.5 g/L, con una concentración de arsénico inicial de 1 mg/L a un pH de 6.5-7. Posteriormente, se obtuvieron las cinéticas e isotermas de adsorción, dando como resultado un ajuste de $R^2=0.961$ al modelo de adsorción Langmuir tipo I y con una capacidad de adsorción de 1.52 veces el peso unitario del adsorbente, describiendo al material como un adsorbente favorable.

Marco teórico

El arsénico es un elemento que se encuentra presente en la corteza terrestre por contaminación natural y antrópica (Mora *et al.*, 2012). Tanto en forma orgánica como inorgánica, es peligroso en pequeñas dosis y cancerígeno a elevadas concentraciones. La exposición crónica a agua contaminada con arsénico, puede provocar problemas serios en las personas como lesiones en la piel, acumulación en órganos con posterior cáncer, alteraciones del sistema nervioso, vómitos, dolores abdominales, etc. (Suárez-Solá *et al.*, 2004, Hick *et al.*, 2007). Pero éstos diversos efectos en el cuerpo dependen principalmente de la concentración, por lo que la Organización Mundial de la Salud (OMS) estableció un límite máximo permisible de arsénico en agua de <0.01 ppm.

Sin embargo, en varias regiones de México, se han reportado valores mayores al límite en acuíferos de los estados de Sonora, Chihuahua, Durango, Coahuila, Hidalgo, Guanajuato y San Luis Potosí, principalmente (Arreguín *et al.*, 2011). Por ésta razón, se han investigado y desarrollado técnicas para la remoción de arsénico en agua, como lo son la coagulación/precipitación, ósmosis inversa, electrodiálisis, y adsorción. (Mejía *et al.*, 2009; Garrido *et al.*, 2013).

En la técnica de adsorción, se eliminan sustancias solubles en agua utilizando un sólido como adsorbente, que funciona por medio de uniones por fuerzas electrostáticas o de van der Waals. Para llevar a cabo la adsorción, se han utilizado muchas veces materiales que se dan en la naturaleza como lo son los materiales geológicos como la piedra caliza, hematita ($\square\text{-Fe}_2\text{O}_3$), goethita ($\square\text{-FeO}(\text{OH})$), gibbsita ($\square\text{-Al}(\text{OH})_3$), entre otros (Bundschuh *et al.*, 2010). Al tener éstos minerales, muy buenas propiedades para la adsorción de metales, se han desarrollado diversas técnicas para sintetizarlos y no depender de su presencia en la naturaleza, como lo es el objetivo de éste estudio.

Metodología

Se realizó la síntesis de un material adsorbente utilizando como materiales precursores FeSO_4 y KOH con el objetivo de obtener goethita ($\square\text{-FeO}(\text{OH})$). En seguida, se realizaron pruebas de adsorción a diferentes concentraciones de adsorbente: 0.5, 1, 1.5, 2 y 2.5 g/L y con una concentración inicial de adsorbato de 1 mg/L (Arsenato de sodio marca Merck); midiendo la concentración de arsénico final en agua durante dos horas por medio de un método colorimétrico utilizando el equipo Arsenator ajustando la muestra a un pH de 6.5-7.

Análisis de resultados

Se obtuvo un material como polvo (tamaño de partícula $< 70 \mu\text{m}$), no uniforme de color café oscuro, muy diferente a la goethita natural, por lo que se asumió al no poder realizar pruebas de caracterización, que el material obtenido es una mezcla de $\text{Fe}(\text{OH})_2$ y $\text{Fe}(\text{OH})_3$.

Una vez realizadas las pruebas de cinéticas de adsorción con las 5 concentraciones de adsorbente, se obtuvieron las concentraciones de arsénico a cada determinado tiempo en un periodo de dos horas, como se muestra en la figura 1.1.

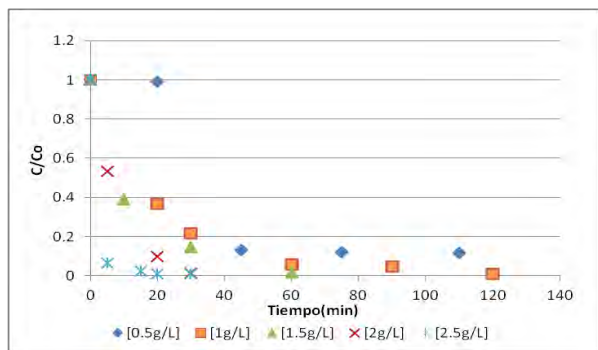


Figura 1.1. Cinética de adsorción, a temperatura de 25°C y pH en un rango de 6.5-7.

Como se puede observar en la figura 1.1, sólo la concentración más baja de adsorbente no logró remover el 100% del arsénico y las

concentraciones más altas de adsorbente a los 30 minutos consiguen llegar casi a una concentración final de As de 0 mg/L. Los datos experimentales de las pruebas de adsorción se ajustaron a un modelo cinético de adsorción de pseudosegundo orden, del cual se obtuvieron las constantes cinéticas para posteriormente realizar las isotermas de adsorción Langmuir tipo I, Langmuir tipo II y de Freundlich a 25°C con valores de pH de 6.5-7.

Tabla 1.1 Constantes cinéticas de adsorción

Masa (g/L)	qe (mg/g)	Kad (g/mg min)	h (mg/g min)
0.5	1.265342275	0.638167048	1.021763564
1	0.613083195	0.127277769	0.047840023
1.5	0.748055057	0.152960219	0.085594453
2	0.616370809	0.192410947	0.073099415
2.5	0.402592697	6.458452015	1.046791584

Se puede observar en la tabla 1.1 que las tres concentraciones de 1 g/L a 2 g/L, tienen comportamiento similar, con un valor de velocidad de adsorción y de capacidad de adsorción. También se puede observar que el primer caso, de 0.5 g/L presenta una alta tasa inicial de adsorción como su velocidad de adsorción y su capacidad de adsorción en el equilibrio, sin embargo, es la única concentración que no llega a una concentración final de arsénico en el agua igual a cero, sino a 0.082 mg/L lo cual no cumple con la norma para la concentración de arsénico en agua potable.

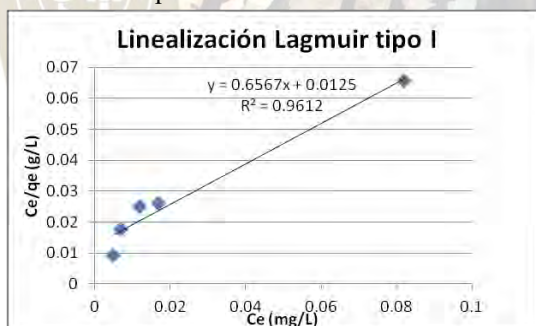


Figura En la datos de este tipo sitio de

1.2. Isotherma de Langmuir tipo I a 25°C y pH de 6.5-7. figura 1.2 se muestra la isoterma con el mejor ajuste a los adsorción obtenidos, siendo la isoterma de Langmuir tipo I, de isoterma nos demuestra que la superficie del adsorbente es homogénea, se forma una monocapa, asumiendo que cada adsorción puede adsorber sólo una molécula de adsorbato (saturación monomolecular), y la energía es la misma para

todos los sitios.

Tabla 1.2 Constantes de isotermas de adsorción

Isoterma	Constante	Valor	R2
Langmuir tipo I	qm	1.52	0.9612
	b	52.58	
Langmuir tipo II	qm	0.86	0.4447
	b	197.58	
Freundlich	Kf	2.88	0.81
	n	2.75	

En la tabla 1.2 se observan las constantes de las isotermas de adsorción obtenidas mediante los experimentos realizados y siguiendo el modelo de Langmuir tipo I, se describe al medio adsorbente sintetizado como material que adsorbe moles del soluto 1.52 veces de su peso unitario.

Conclusiones

Los resultados de las pruebas de adsorción fueron favorables. Siguiendo el modelo de adsorción de Langmuir tipo I, se puede decir que el medio sintetizado es un adsorbente favorable, tomando en cuenta que la concentración másica del adsorbente que presenta las mejores condiciones al adsorber el 100% de arsénico a los 90 minutos sin que volviera a aumentar la concentración y teniendo la mayor capacidad de adsorción como se mostró en la tabla 1.2 fue de 1.5 g/L.

Empero, durante los experimentos realizados, al no tener un mismo tamaño de partícula, en algunas pruebas se disolvía un poco el material y le daba color al agua, lo que afecta a otro parámetro de calidad.

Referencias

Arreguín Cortés, F.I., Chávez Guillén, R. & Soto Navarro, P.R. (2011). *Una revisión de la presencia de arsénico en el agua subterránea en México*. CONAGUA. Recuperado el 8 de junio de 2016 en:

<http://defiendelasierra.org/wp-content/uploads/Ars%C3%A9nico-en-M%C3%A9xico.pdf>

Bundschuh J., Litter M., Ciminelli V.S.T.C., Morgada M.E., Cornejo L., Garrido H.S., Hoinkins J., Alarcón H.M.T., Armienta M.A. y Bhattacharya P. (2010). *Emerging mitigation needs and suitable options for solving the arsenic problems of rurals and isolated urban areas in Latin America-A critical analysis*. En: *Water Research*, 1-18.

Garrido Sofia, Martha Avilés, Celia Grajeda, Saúl Cardozo, Hayron Velásquez, Antonio Ramírez. 2013. Comparing two operating configurations in a full-scale arsenic removal plant. Case study Guatemala. *Water*. 5:834-851.

Hick A.S., Paczkowski M.G., Gadano A.B. y Carballo M.A. (2007). *Biomarcadores de genotoxicidad en individuos expuestos al arsénico*. *Lat. Am. J. Pharm.* 26, 691–699.

Mejía Zamudio, F., Valenzuela García, J.L., Aguayo Salinas, S. & Meza Figueroa, D. (2009). *Adsorción de arsénico en zeolita natural pretratada con óxidos de magnesio*. *Rev. Int. Contam. Ambient.* 25 (4) 217-227. Recuperado el 10 de junio del 2016 en:

<http://www.scielo.org.mx/pdf/rica/v25n4/v25n4a2.pdf>

Mora Bueno, D. Sánchez Peña, L. Del Razo, L.M., González Arias, C. A., Medina Díaz, I.M., Robledo Marengo, M.L. & Rojas García, A. E. (2012). Presencia de arsénico y coliformes en agua potable del municipio de Tecuala, Nayarit, México. *Revista internacional de contaminación ambiental*, 28(2), 127-135. Recuperado en 19 de junio de 2016, de:

http://www.scielo.org.mx/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0188-49992012000200003&lng=es&tlng=es.

Suárez Solá M.L., González Delgado F.J., González Weller D., Rubio Armendáriz C. y Hardisson D.A. (2004). *Análisis, diagnóstico y tratamiento de las intoxicaciones arsenicales*. *Cuad. Med. Forense* 35, 5–14.

Pachuca, Hidalgo

51º Congreso Mexicano de Química
35º Congreso Nacional de Educación Química

DECOLORACIÓN DE ROJO DE METILO EN MEDIO ÁCIDO POR ADSORCIÓN/ABSORCIÓN Y FOTOCATÁLISIS EN UN MATERIAL COMPUESTO DE ÓXIDO DE GRAFITO Y DIÓXIDO DE TITANIO.

Lucía González Espinoza,¹ Miguel Ángel Méndez-Rojas,¹ Mónica Cerro-López¹

1. Universidad de las Américas Puebla, Ex Hacienda Sta. Catarina Mártir sin número, San Andrés, Cholula, Puebla

monica.cerro@udlap.mx

Resumen

Se decoloró rojo de metilo (RM) en medio ácido en presencia de un material compuesto de óxido de grafito y dióxido de titanio (GO-TiO₂), caracterizado por espectroscopía IR y Raman. Para la decoloración se probaron dos cantidades del fotocatalizador GO-TiO₂: 0.5 g/L y 5 g/L. A la cantidad de 5 g/L, el colorante es adsorbido/absorbido completamente en 24 hrs, mientras que a 0.5 g/L se adsorbe el 50% del RM. A esta cantidad, después de la adsorción/absorción, el RM se sometió a irradiación de luz visible, y se observó que, la concentración del RM decrece, después de 4 hrs, en un 17%.

Introducción

El agua es un recurso vital para la naturaleza y los seres humanos, el cual ocupa un 75% de la superficie terrestre de la que únicamente 2.5% de la misma es dulce y de esta, menos del 1% se encuentra en lagos y ríos, el 30% en depósitos subterráneos y el 70% en glaciares y capas polares (CCA, 2015). Así, el humano utiliza este 1% para cubrir sus necesidades fisiológicas desarrollando actividades como la industria, agricultura, ganadería, minería, etc. Que son de gran importancia y han permitido el crecimiento y desarrollo de la población. Sin embargo, éstas actividades producen una cantidad gigantesca de agua residual que contiene compuestos orgánicos no biodegradables como pesticidas, herbicidas, colorantes, hormonas, etc. Los cuales reducen la calidad de agua y afectan ecosistemas llegando a tener pérdidas o mutaciones de diferentes especies.

Ante estos problemas, es necesario el desarrollo en la investigación en Procesos de Oxidación Avanzada (PAO's) para la eliminación de contaminantes orgánicos los cuales cada vez sean más eficientes, económicos y amigables con el ambiente. Dentro de los PAO's, una rama de gran relevancia, es la oxidación por fotocatalisis.

La fotocatalisis es una reacción catalítica, la cual se produce mediante la absorción de luz por un catalizador. Los materiales semiconductores tienen esta característica foto-catalítica, de manera que, cuando los materiales son irradiados por luz, los electrones son excitados por la energía que absorben de los fotones, con la cual, logran pasar de la banda de valencia a la banda de conducción produciendo pares electrón-hueco. En los huecos generados, se llevan a cabo las reacciones de oxidación y por medio de los electrones liberados se producen las reacciones de reducción. (Murillo, 2015).

El TiO₂ es un semiconductor muy conocido y estudiado por sus características de estabilidad, versatilidad, bajo costo y biocompatibilidad. Este semiconductor tiene una amplia banda prohibida por lo que es excitado por radiación UV, la cual es aproximadamente el 4% de la radiación solar, por lo que se ha buscado doparlo con iones metálicos para disminuir su banda prohibida y, así, el material dopado pueda tener respuesta a la luz visible que representa el 40% de la radiación solar, otra alternativa de modificación es combinándolo con materiales de menor banda prohibida para como extender la adsorción de luz que tiene el TiO₂ (Zeng *et al.*, 2011). Se ha visto que el TiO₂ con diferentes compuestos de carbono, llega a tener un efecto foto-catalítico en luz visible, por lo que el estudio de fotocatalisis con materiales como carbón activado, grafito, óxido de grafito (GO), grafeno, etc., es de gran importancia.

Metodología

Se caracterizó un material constituido por TiO₂-GO mediante espectroscopía IR y Raman. Posteriormente, se probó su funcionamiento como fotocatalizador por medio de una decoloración de Rojo de Metilo (7ppm) en un medio de H₂SO₄ 0.5M. Para la fotocatalisis, se irradió el colorante con luz blanca de dos lámparas comerciales de 30 W cada una. Para ello, se realizaron pruebas con el material a 5g/L y 0.5g/L, en las cuales se agregó el material al colorante durante un día en oscuridad tomando alícuotas de tiempo 0 y a las 24 hrs. Enseguida, se realizó la prueba fotocatalítica durante 4 horas.

Discusión y Análisis de Resultados

Para caracterizar el material, se obtuvieron los espectros IR y Raman presentados a continuación.

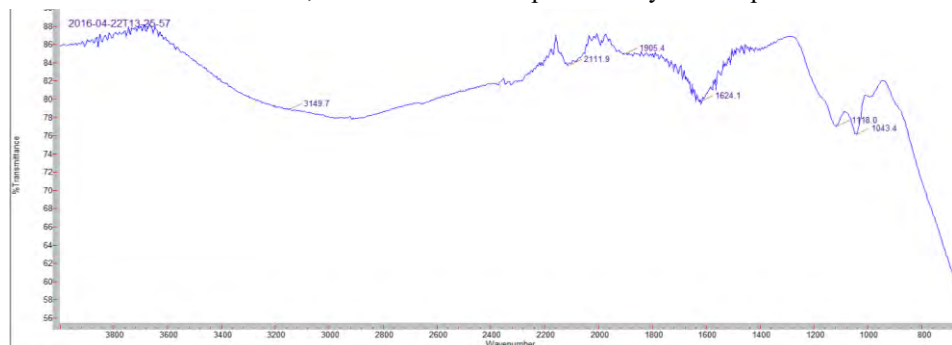


Figura 1. Espectro IR TiO₂-GO.

En la figura 1 se puede apreciar la banda 1624 cm⁻¹ causada por los enlaces dobles Carbono=Carbono de compuestos aromáticos, la banda a 1118 cm⁻¹ es causada por el estiramiento C-O (Mojica *et al.*, 2011), lo que demuestra la existencia de GO en el material.

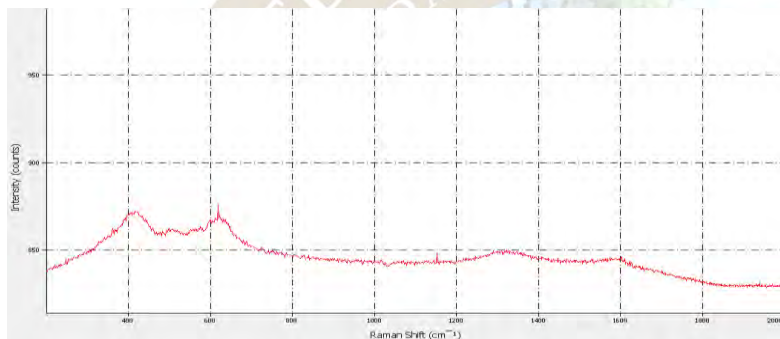


Figura 2. Espectro Raman de TiO₂-GO.

Se puede observar los picos característicos de TiO₂ a 516 y 640 cm⁻¹ los cuales son atribuidos a los cristales de anatasa, mientras que el pico a 446 cm⁻¹ corresponde a la fase rutilo (Medina *et al.*, 2004). El mismo espectro muestra dos bandas características de GO, a 1348.73 cm⁻¹ (D) y 1602.8 cm⁻¹ (G).

Referente a la actividad fotocatalítica del material, en la primera prueba sólo se observó adsorción del colorante, ya que después de un día, había adsorbido el 100% del colorante al medir cero de absorbancia en el espectrofotómetro a una longitud de onda de 517 nm, la cual es característica del Rojo de Metilo. Para la segunda prueba con 0.5g/L del GO-TiO₂, dada la menor adsorción/absorción, sí se logró realizar la prueba fotocatalítica con el colorante después de 1 día de adsorción. Los resultados de adsorción se muestran en la tabla 1 y de fotocatalisis en la tabla 2. En el caso de la adsorción el tiempo cero es justo cuando se pone el material en el colorante y en el caso de la fotocatalisis el tiempo cero es después de las 24 horas de adsorción.

Tabla 1. Resultados de remoción de RM por adsorción

Tiempo (hr)	ABS	Concentración (mg/L)	% remoción
0	0.445	7.1	52.4%
24	0.206	3.4	

Tabla 2. Resultados de remoción de RM por fotocatalisis

Tiempo (hr)	ABS	Concentración (mg/L)	% remoción
0	0.206	3.4	17.1%
2	0.159	2.6	

4	0.128	2.2	
---	-------	-----	--

Conclusiones

Se obtuvo un material constituido por dióxido de titanio y óxido de grafito, el cual logró decolorar el rojo de metilo por un efecto predominantemente de adsorción/absorción debido a la cantidad de fotocatalizador utilizado. Al usar una cantidad 10 veces menor, se observa una adsorción aún importante, pero es posible observar la actividad fotocatalítica esperada. Sin embargo, aún es necesario probar diferentes condiciones de reacción como lo son: pH, concentración de material, intensidad de luz, tipo de radiación, etc. Los resultados de estos experimentos se presentarán en el congreso.

Bibliografía

Consejo Consultivo del Agua A.C. (2015). *Panorama del agua en el mundo*. Recuperado el 15 de junio del 2016 de:

<http://www.aguas.org.mx/sitio/index.php/panorama-del-agua/agua-en-mexico>

Medina Valtierra, J., García Servín, J., Frausto Reyes, C. & Calixto, S. (2004). *Encapsulamiento de anatasa comercial en películas delgadas de TiO₂ depositadas sobre micro-rodillos de vidrio para la foto-degradación del fenol*. Revista Mexicana de Ingeniería Química. Vol. 4, 191-201. Recuperado el 1 de junio del 2016 de:

<http://rmiq.org/new%20page/Pdfs/Vol.%204,%20No.%202/7.pdf>

Mojica Sánchez, L.C., Ramírez Gomez, W.M., Rincón Silva, N.G., Martínez Blanco, D.A., Giraldo, L., Moreno-Piraján, J.C. (2011). *Síntesis de Carbón activado proveniente de semillas de Eucalipto por activación física y química*. Recuperado el 10 de junio del 2016 de: <http://www.raco.cat/index.php/afinidad/article/viewFile/268459/356011>

Murillo Romero, H. A. (2015). *Obtención de un compuesto de dióxido de titanio y carbón activado aplicado a la oxidación fotocatalítica del ión cianuro*. Recuperado el 10 de marzo del 2016 de:

<http://bibdigital.epn.edu.ec/bitstream/15000/9253/3/CD-6119.pdf>

Zeng, P., Zhang, X., Qinggang, Z. & Peng, T. (2011). Graphite oxide-TiO₂ nanocomposite and its efficient visible-light-driven photocatalytic hydrogen production. *Journal Of Alloys and Compounds*, Vol. 516, 85-90. Recuperado el 1 de junio del 2016 de:

https://www.researchgate.net/publication/257360138_Graphite_oxideTiO2_nanocomposite_and_its_efficient_visible-light-driven_photocatalytic_hydrogen_production

CARACTERIZACIÓN DE NUTRIENTES EN SUELO AGRÍCOLA PARA EL CULTIVO DE PAPA DEL RANCHO “GUADALUPE” DEL MUNICIPIO DE TERRENATE, TLAXCALA

Silvia Castro Hernández, Ángela Suarez Rojas, Héctor H. Hernández Mendoza, **Berenice Aguilar Hernández, Marlen Hernández Balderrama**

Facultad de Ciencias Básicas, Ingeniería y Tecnología - Universidad Autónoma de Tlaxcala
Email: silviacas2002@hotmail.com, ber.nice1517@gmail.com, marba.h@outlook.com

RESUMEN

En el rancho Guadalupe, del municipio de Terrenate, Tlaxcala, se han presentado en los últimos años problemas con la calidad del cultivo de papa, con una baja productividad, frutos en mal estado (no agradable a la vista), plagas y enfermedades como el Tizón tardío (*Phytophthora infestans*). En el presente trabajo de investigación se realizó la cuantificación de los parámetros fisicoquímicos del suelo problema y se comparó con un suelo de la misma región que presenta una productividad óptima del cultivo de la papa para identificar si estas características están influyendo en la producción y calidad del tubérculo. Demostrando que el suelo problema está por debajo de los rangos de fertilidad.

INTRODUCCIÓN

Los suelos contienen todos los nutrientes esenciales que una planta requiere para su desarrollo y producción, sin embargo, en la mayoría de los casos, no en las cantidades suficientes para obtener rendimientos altos y de calidad para el consumidor.

La papa es un cultivo que demanda una fertilización fuerte y equilibrada, calculada de acuerdo con la fertilidad del suelo y de la aplicación de abonos ya que algunos requerimientos de la papa son de: 150 a 200 kg/ha de nitrógeno, 300 a 600 kg de fósforo y de 200 a 250 kg/ha de potasio (Killmann, W., Wong W.C., Shaari, K.Bt, 1991).

En el Rancho Guadalupe el área de cultivo de papa también es empleada para el cultivo de maíz y haba esto conlleva a una sobreexplotación agrícola, debido a que cada cultivo requiere diferentes nutrientes y productos fitosanitarios. Como consecuencia de esto, se estima que se ha provocado un déficit en el contenido de nutrientes en el suelo, que en este caso es compensado por el uso de fertilización química.

El objetivo de este trabajo de investigación es, identificar las causas que han provocado la baja productividad del cultivo de la papa en tierras de labor del Rancho Guadalupe, haciendo una caracterización fisicoquímica y microbiológica del suelo problema comparándolo con un suelo de la misma región, pero que presenta una mejor productividad. Para posteriormente realizar una propuesta de solución al productor. En esta primera etapa se reporta la caracterización fisicoquímica del suelo.

MÉTODO

La metodología usada en este proyecto de investigación se basó en los siguientes métodos.

Primero se realizó el muestreo de manera estadística para definir el número de muestras a extraer. Una vez obtenidas las muestras se secaron a temperatura ambiente, y posteriormente se tamizaron a través de una malla 10 (1.69 mm de diámetro).

La determinación electrométrica de pH del suelo medido en agua, Materia Orgánica por método de Walkley y Black, nitrógeno inorgánico por el método Kjeldhal y humedad por método gravimétrico. Los resultados de estas determinaciones fueron comparados con lo establecido por NOM-021-SEMARNAT-2000. Las determinaciones de densidad real y retención de humedad se realizaron mediante método gravimétrico. La determinación de textura por método físico.

RESULTADOS

El muestreo se determino por el método de cuadrantes y el tamaño de la muestra se estableció utilizando el método estadístico aleatorio, utilizando la siguiente fórmula:

$$n = \frac{Z^2 * p * q * N}{e^2 + Z^2 * p * q}$$

Donde:

Z= valor estadístico para un 90 % de nivel de confiabilidad

p y q= probabilidad de la muestra representativa

N= tamaño de población

e= nivel de error de estimación

En la tabla 1 se puede observar las muestras obtenidas con dicha fórmula, siendo M-1 y M-2 los dos lotes muestreados del Rancho Guadalupe, los cuales presentan problemas en la producción de papa y los lotes B-1 y B-2 muestreados del Rancho Villa siendo los que no presentan problemas de productividad.

Tabla 4 Lotes muestreados y número de muestras compuestas obtenidas.

Lotes		Número de muestras	Número de muestras compuestas
Guadalupe	B- 1	24 muestras	4 muestras
	B- 2	12 muestras	2 muestras
Villa	M-1	24 muestras	4 muestras
	M-2	12 muestras	2 muestras

A continuación en la tabla 2 se muestran los resultados obtenidos en los parámetros fisicoquímicos de los dos lotes estudiados, Guadalupe y Villa.

Tabla 5 Resultados promedio de cuantificación de nutrientes.

Lote	pH	Humedad %	CRH %	Nitrógeno inorgánico	Densidad g/cm ³	Materia Orgánica %	Textura
B-1	4.36	4.96	59.8	2.33	1.08	0.27	Arcilloso
B-2	5.42	5.21	50.8	1.165	1.00	0.57	Arenoso
M-1	5.41	1.98	50.37	8.14	1.5	0.14	Arcilloso
M-2	5.03	1.9	41.9	3.46	1.11	0.10	Arcilloso

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Tabla 6. Resultados comparados con valores óptimos reportados de la NOM-021-SEMARNAT 2000 y Román y Hurtado (2002).

Propiedades físicas	Rango óptimo	Lote	Valores experimentales
Textura	Franca*	B-1	Arcilloso
		B-2	Arenoso
		M-1	Arcilloso
		M-2	Arcilloso
Densidad real	1.20 g/cm ³ *	B-1	1.08
		B-2	1.00
		M-1	1.5
		M-2	1.11
Capacidad de retención de agua	Buena capacidad de campo 22.6 %*	B-1	59.8
		B-2	50.8
		M-1	50.37
		M-2	41.9
pH	Moderadamente acida 5.1-6**	B-1	4.36
		B-2	5.42
		M-1	5.41
		M-2	5.03
Nitrógeno	20-40 mg Kg ⁻¹ **	B-1	2.33
		B-2	1.165
		M-1	8.14
		M-2	3.46
Contenido de materia orgánica	>3.5 %*	B-1	0.27

		B-2	0.57
		M-1	0.14
		M-2	0.10

* Conforme a Román y Hurtado (2002)

** NOM-021-SEMARNAT 2000

De acuerdo a la tabla 3, en el caso de la textura los cuatro lotes presentan una textura arcillosa, dando como resultado un deficiente drenaje y aireación en el suelo, lo que imposibilita el trabajo del mismo. Para el cultivo de papa se considera más apropiada una textura liviana, la cual facilite el trabajo del suelo y a su vez un buen drenaje permitiendo así, el libre crecimiento de los estolones y tubérculos dando como resultado una productiva cosecha, de acuerdo a Román y Hurtado,(2002).

El pH de los lotes B-2 y M-1 se encuentra en una escala moderadamente acida, que para fines del cultivo de papa se encuentran dentro de lo óptimo de acuerdo a la Organización de las Naciones Unidas para la Alimentación y la Agricultura,(2008) donde la totalidad de los nutrientes están en forma directamente asimilable para las plantas y así evitar la formación de precipitados que pueden causar importantes problemas en el cultivo cuyo caso es el del lote B-1 que se encuentra por debajo de las condiciones óptimas.

Por otro lado los valores de capacidad de retención de agua se encuentran por encima del valor óptimo, siendo este poco favorable para la producción de tubérculos, de acuerdo a, Román y Hurtado, (2002). Ya que el exceso de humedad favorece la diseminación de bacterias y hongos como el tizón tardío (*Phytophthora infestans*), recomendándose mantener el agotamiento permisible entre el 30 al 35% del agua útil en el suelo, para no afectar negativamente el rendimiento, tamaño y calidad de la papa.

El contenido de materia orgánica se encuentra relacionada con la actividad biológica en los suelos dando como resultado el humus lo cual contribuye a la estructura del suelo. Como es notable, los porcentajes de materia orgánica se encuentran debajo del 1% lo cual indica poca actividad biológica. Consecuencia de esto son los bajos niveles de nitrógeno, ya que éste se genera por la descomposición de materia orgánica.

CONCLUSIÓN

De acuerdo a los resultados obtenidos y después de realizar la comparación, se puede decir que la calidad fisicoquímica del suelo problema es muy similar a la del suelo que se utilizó para comparar, algunos parámetros como la textura, la porosidad, la retención de agua y la aireación, puede mejorarse al incorporar materia orgánica al suelo. Esto nos da la pauta para realizar la segunda etapa que es la caracterización microbiología del suelo.

BLIOGRAFÍA

1. Killmann, W., Wong W.C., Shaari, K.Bt. (1991). Aspectos Técnicos sobre Cuarenta y Cinco Cultivos Agrícolas de Costa Rica. Dirección General de Investigación y Extensión Agrícola. Ministerio de Agricultura y Ganadería. San José, Costa Rica.
2. Norma Oficial Mexicana 021 SEMARNAT 2000, que establece las especificaciones de fertilidad, salinidad y clasificación de suelos. Estudios, muestreo y análisis. PDF.
3. Año internacional de la papa. Organización de las Naciones Unidas para la Agricultura y Alimentación, 2008. Tomado de: www.fao.org/ag/esp/revista/pdf/0611-1.pdf, consultado 16 Febrero del 2016.
4. Román Cortez Miguel, Hurtado Guillermo. Guía del Cultivo de la papa. Centro Nacional de Tecnología Agropecuaria y Forestal. Diciembre 2002. San Salvador, Salvador
- 5.- Rottenberg Oded (2014). Buenas cosechas de papa con una nutrición equilibrada. Haifa Chemicals. México, D.F. Tomado de www.haifa-group.com/thai/files/Articles/Articles_spanish/Haifa_papa.pdf, consultado 23 Noviembre del 2015

REMOCIÓN DE ACEITES EMULSIFICADOS EN AGUA UTILIZANDO PRODUCTOS DE LA AMINÓLISIS DEL POLI(TEREFTALATO DE ETILENO)

Daniela Olvera Pérez¹, Francisco Agustín Vidó García¹, Alfonso Trujillo Valdivia², Murali Venkata Basavanag Unnamatla³, Ubaldo Morales Álvarez^{1*}

1. Departamento de Ingeniería Civil, División de Ingenierías, Universidad de Guanajuato. 2. Departamento de Farmacia, División de Ciencias Naturales y Exactas, Universidad de Guanajuato. 3. Departamento de Química, División de Ciencias Naturales y Exactas, Universidad de Guanajuato.

* umoralva@ugto.mx

En el presente trabajo se muestran los resultados de la aplicación de un producto derivado de la aminólisis del poli(tereftalato de etileno) (PET), la cual se encuentra en proceso de patente, para remover aceites emulsificados en agua tomando como modelo emulsiones de ácido oleico. La cuantificación de la concentración de ácido oleico en el equilibrio se determinó por espectroscopia visible adaptando el método de la sulfo-fosfo-vainillina.

Introducción:

Los aceites en aguas residuales pueden estar asociados con grasas, lubricantes e hidrocarburos de cadena corta y larga.¹

Los aceites y grasas pueden permanecer en forma libre, dispersos, emulsificados y disueltos en aguas residuales. En una mezcla aceite en agua, el aceite libre se caracteriza por gotas más grandes de 150 μm , el aceite disperso tiene un rango de tamaño de 20 - 150 μm , el aceite emulsionado presenta tamaños típicamente menores a 20 μm y las partículas de aceite disuelto son menores de 5 μm .²

Las aguas residuales aceitosas provienen principalmente de refinерías de petróleo, industrias de fabricación de maquinaria y procesamiento de alimentos.³ Varias tecnologías han sido propuestas para remover aceites de aguas residuales entre las que se encuentran la separación por gravedad⁴, agentes de coalescencia⁵, flotación por aire disuelto⁶, coagulación-flotación química y electrocoagulación⁷, filtración a través de medios granulares, microfiltración con materiales cerámicos y ultrafiltración con membranas.⁸ Esos métodos son ineficaces en el tratamiento de mezclas de aceite / agua emulsionada, especialmente emulsiones con gotitas de aceite inferiores a 20 μm , o están asociados con los altos costos de inversión y operación.⁹ La adsorción ha sido la tecnología de elección para remover aceites del agua debido a su simplicidad, confiabilidad y bajo costo.¹⁰ Tradicionalmente, el carbón activado ha sido ampliamente utilizado; actualmente diversos materiales de bajo costo tales como fibras naturales, granos y cascarillas de cereales, aserrín¹¹, residuos industriales¹², plantas acuáticas, corcho¹³, etc., se han propuesto como agentes adsorbentes para remover aceites del agua.

En nuestro grupo de trabajo se han desarrollado varias metodologías para la modificación química de la superficie del poli(tereftalato de etileno) (PET), las cuales se encuentran en proceso de patente, la modificación que es objeto de este trabajo se realizó a través de la aminólisis del PET con n-butilamina (PET-B) sin el uso de disolventes orgánicos. En este trabajo se presentan los resultados obtenidos hasta el momento de la capacidad del PET-B para remover aceites emulsionados en agua tomando como modelo emulsiones de ácido oleico, todos los experimentos se realizaron comparando con respecto al PET.

Metodología:

Todos los ensayos se realizaron por triplicado mediante la metodología de adsorción por lotes con agitación constante a 100 rpm. Todos los reactivos se utilizaron sin purificación previa. La cuantificación del ácido oleico en el equilibrio se realizó mediante la técnica de la sulfo-fosfo-vainillina¹⁴ utilizando un espectrofotómetro UV-VIS ThermoScientific modelo *array* a una longitud de onda de 530 nm. Las emulsiones de ácido oleico se realizaron en disolución de cloruro de sodio según los procedimientos reportados en la bibliografía.¹⁵ La cantidad de ácido oleico adsorbida se determinó mediante la **ecuación 1** donde q representa los miligramos de ácido oleico adsorbidos por gramo de adsorbente, C_o y C_e son la concentración inicial y en el equilibrio de ácido oleico, respectivamente, expresadas en mg/l, V es el volumen de emulsión expresado en litros y m es la masa de adsorbente expresada en gramos.

$$q = \frac{(C_o - C_e)V}{m} \quad \text{ecuación 1}$$

Efecto de la masa de adsorbente: Para determinar la masa óptima de adsorbente para remover ácido oleico se utilizaron masas de 1.0, 3.0, 5.0, 7.0 y 10.0 mg de PET-B y PET a los cuales se les agregaron 10 ml de emulsión de 250 mg/l de ácido oleico manteniendo el contacto por 30 minutos.

Cinética de adsorción: Para determinar el tiempo óptimo de contacto para la remoción de ácido oleico se utilizaron 5 mg de PET-B y PET a los cuales se les agregaron 10 ml de emulsión de ácido oleico a una concentración inicial de 850 mg/l. Los tiempos de contacto ensayados fueron 3, 5, 10, 15, 20, 30 y 60 minutos.

Efecto de la concentración inicial de adsorbato: Con el objetivo de determinar la concentración máxima de ácido oleico removido, se utilizaron 5 mg de PET-B y PET a los cuales se les agregaron 10 ml de emulsiones de ácido oleico cuyas concentraciones iniciales fueron 250, 450, 900, 1400 y 2100 mg/l manteniendo el contacto por 30 minutos.

Resultados:

Efecto de la masa de adsorbente: En la **figura 1** se muestran las diferencias significativas entre la capacidad de adsorción de PET-B y PET apreciables desde 3.0 mg. El PET-B presentó un porcentaje máximo de remoción de ácido oleico de aproximadamente 92 % manteniéndose prácticamente constante desde 5.0 mg hasta 10.0 mg Por lo que se eligió la masa de 5.0 mg como la masa óptima para la adsorción de ácido oleico.

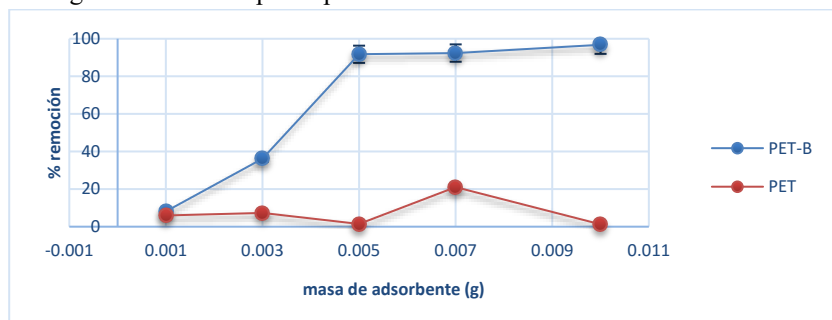


Figura 1. Efecto de la masa de adsorbente sobre la remoción de ácido oleico

Cinética de adsorción: En la **Figura 2** se observan las diferencias en la capacidad de adsorción entre PET-B y PET, el proceso de adsorción del PET-B mostró un rápido incremento de 3 a 5 minutos de contacto. Un posible equilibrio de adsorción se observó desde 5 hasta 20 minutos de contacto y la máxima adsorción se presentó a partir de los 30 minutos y permanece prácticamente constante hasta los 60 minutos de contacto.

Efecto de la concentración inicial de adsorbato: Al incrementar la concentración inicial de ácido oleico se apreciaron diferencias significativas en la adsorción del PET-B y PET desde 250 mg/l (**Figura 3**). La adsorción del PET-B presentó un comportamiento prácticamente lineal con el incremento de la concentración inicial de ácido oleico. Las cantidades máximas adsorbidas de ácido oleico fueron de aproximadamente 2487 mg/g y 886 mg/g para PET-B y PET respectivamente.

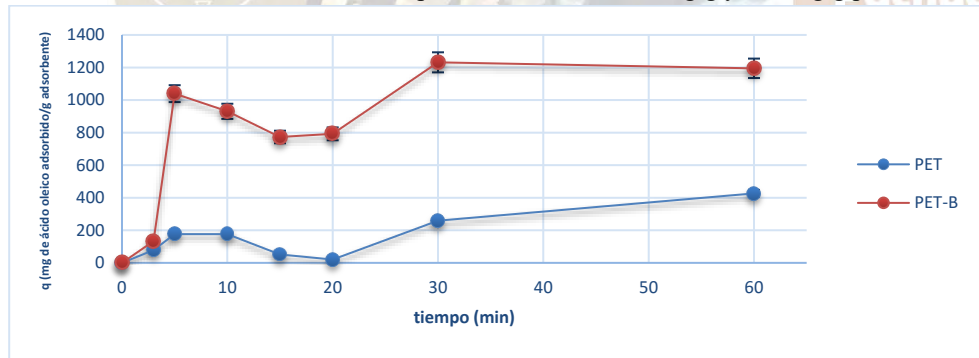


Figura 2. Cinética de adsorción de ácido oleico

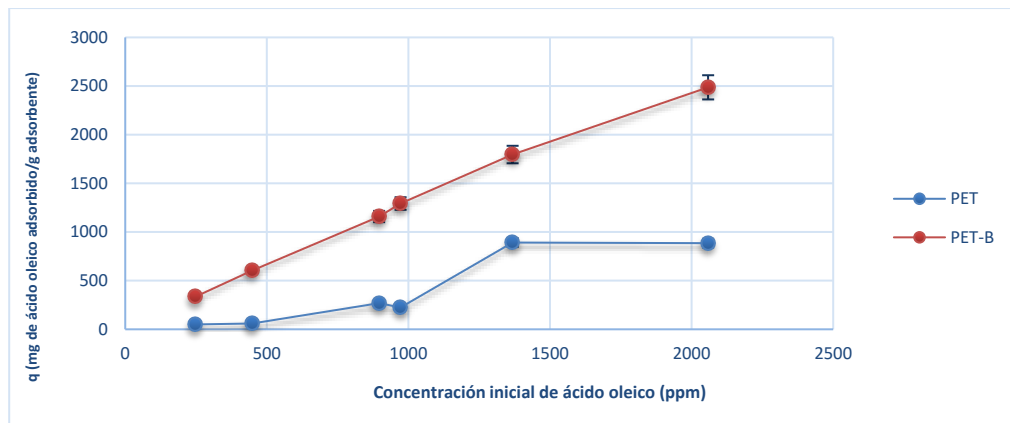


Figura 3. Efecto de la concentración inicial sobre la adsorción de ácido oleico

Conclusiones: El producto PET-B derivado de la aminólisis del poli(tereftalato de etileno) demostró ser un excelente agente adsorbente de aceites emulsionados en agua, presentando condiciones óptimas utilizando una masa pequeña (5.0 mg), en tiempos cortos de contacto (30 minutos) y una remoción (2487 mg/g) de ácido oleico que prácticamente es tres veces superior a la que presentó el PET. Estas propiedades del PET-B lo hacen un buen candidato para el tratamiento de aguas residuales de industrias de curtiduría, procesamiento de alimentos, reciclado de aceites automotrices y aquellas que explotan y manipulan derivados del petróleo. Actualmente se están realizando los estudios del efecto de la temperatura, el pH sobre la adsorción de ácido oleico, además se implementarán las metodologías adecuadas para utilizar otros modelos de emulsiones.

Bibliografía:

- [1] W.S.W. Ngah, M.A.K.M. Hanafiah, *J. Environ. Sci.* 20 (2008) 1168–1176. [2] J.W. Patterson, *Industrial Wastewater Treatment Technology*, 2nd ed., Butterworth Publishers, Stoneham, MA, United States, 1985, p. 467. [3] Y. Zhu, D. Wang, L. Jiang, J. Jin, *NPG Asia Mater.* 6 (2014) e101. [4] A.J. Jaworski, G. Meng, *J. Petrol. Sci. Eng.* 68 (2009) 47–59. [5] R.M. Sokolovic, D.D. Govedarica, D.S. Sokolovic, *J. Hazard. Mater.* 175 (2010) 1001–1006. [6] A.I. Zouboulis, A. Avranas, *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Aspects* 172 (2000) 153–161. [7] W. Qasim, A.V. Mane, *Water Resour. Ind.* 4 (2013) 1–12. [8] F.L. Hua, Y.F. Tsang, Y.J. Wang, S.Y. Chan, H. Chua, S.N. Sin, *Chem. Eng. J.* 128 (2007) 169–175. [9] Z. Jiang, L.D. Tijing, A. Amarjargal, C.H. Park, K.-J. An, H.K. Shon, C.S. Kim, *Compos. B Eng.* 77 (2015) 311–318. [10] B.R. Simonovic', D. Arandelovic', M. Jovanovic', B. Kovac'evic', L. Pezo, A. Jovanovic' *Chem. Ind. Chem. Eng. Q.* 15 (2009) 57–62. [11] V.R. Olga, V.I. Darina, A.I. Alexandr, A.O. Alexandra, *Proc. Chem.* 10 (2014) 145–150. [12] A. Said Ael, A.G. Ludwick, H.A. Aglan, *Bioresour. Technol.* 100 (2009) 2219–2222. [13] T.H. Ribeiro, J. Rubio, R.W. Smith, *Spill Sci. Technol. Bull.* 8 (2003) 483–489. [14] Avinash R. Byreddy, Adarsha Gupta, Colin J. Barrow, Munish Puri, *J. Microb. Met.* 125 (2016) 28–32. [15] E. A. Melo-Espinosa, R. Piloto-Rodríguez, L. Goyos-Pérez, R. Sierens, S. Verhelst, *Ren. Sust. Ener. Rev.* 47 (2015) 623–633.

REMOCIÓN DE SAFRANINA DISUELTA EN AGUA UTILIZANDO POLI(TEREFTALATO DE ETILENO) MODIFICADO QUÍMICAMENTE

Jairo Saúl Vázquez Rodríguez¹, Francisco Agustín Vidó García¹, Diana Mendoza Olivares², Luis Alonso Orozco Castilla², Ubaldo Morales Álvarez^{1*}

1. Departamento de Ingeniería Civil, División de Ingenierías, Universidad de Guanajuato. 2. Departamento de Química, División de Ciencias Naturales y Exactas, Universidad de Guanajuato.

* umoralva@ugto.mx

En este trabajo se presenta un estudio de la capacidad del poli(tereftalato de etileno) (PET) químicamente modificado (en proceso de patente) como un nuevo agente adsorbente del colorante safranina disuelto en agua bajo condiciones de laboratorio. Se estudiaron los efectos del pH, tiempo de contacto, masa de adsorbente, concentración inicial de safranina y la temperatura sobre la capacidad de adsorción del PET modificado mediante el método de adsorción por lotes.

Introducción:

Industrias tales como las textiles y de curtiduría utilizan colorantes para teñir sus productos y producen aguas residuales que contienen compuestos orgánicos con un color intenso, esto se debe a los bajos niveles de fijación de los colorantes en las fibras¹. Es muy importante verificar la calidad del agua, debido a que aún concentraciones de 1 mg/l del colorante puede impartirle un color significativo haciéndola inadecuada para consumo humano². Los colorantes disueltos en el agua pueden afectar plantas acuáticas debido a que reducen la transmisión de la luz solar, además pueden ser tóxicos para la vida acuática y en los humanos pueden ser mutagénicos, carcinogénicos y causar daño en órganos tales como el riñón, hígado, cerebro y en los sistemas reproductivo y nervioso central³.

Existe una gran variedad de técnicas para remover contaminantes de las aguas residuales, tales como, coagulación, oxidación química, procesos de separación con membranas, degradación electroquímica, degradación biológica aerobia o anaerobia, etc. Estos métodos no son muy útiles debido a que tienen muchas restricciones operacionales⁴. Los métodos más comunes para la eliminación de colorantes disueltos en agua incluyen procesos de oxidación con peróxido, proceso Fenton, ozonización, procesos fotoquímicos, tratamiento con hipoclorito de sodio, destrucción electroquímica, biodegradación por hongos o por mezcla de bacterias, sistemas de biorremediación anaeróbicos, adsorción por carbón activado, filtración por membranas, intercambio iónico, radiación, coagulación electrocinética⁵. La adsorción es el método preferido debido a su bajo costo y la alta calidad de los efluentes tratados⁶. La adsorción con carbón activado es un método muy importante para limpiar efluentes y aguas residuales⁷, sin embargo, la adsorción con carbón activado tiene algunas restricciones tales como el costo del carbón activado, la necesidad de regenerarlo y la pérdida de la eficiencia de adsorción después de la regeneración.

En nuestro grupo de trabajo hemos desarrollado una metodología para modificación química de la superficie del PET en un proceso amigable para el medio ambiente debido a que no se utilizan disolventes orgánicos y los residuos son biodegradables, esta modificación ha demostrado tener la capacidad de adsorber cationes de metales pesados en fase acuosa tales como Mn(II), Pb(II) y Fe(II)⁸. En este trabajo se evaluó la capacidad de este PET modificado para la adsorción de colorantes catiónicos.

Metodología:

Todos los ensayos se realizaron por triplicado mediante la metodología de adsorción por lotes con agitación constante a 100 rpm. Todos los reactivos se utilizaron sin purificación previa. La cuantificación de safranina en el equilibrio se realizó utilizando un espectrofotómetro UV-VIS ThermoScientific modelo *array* a una longitud de onda de 516 nm. La cantidad de safranina adsorbida se determinó mediante la **ecuación 1** donde q representa los miligramos de safranina adsorbidos por gramo de adsorbente, C_o y C_e son la concentración inicial y en el equilibrio de safranina, respectivamente, expresadas en mg/l, V es el volumen de emulsión expresado en litros y m es la masa de adsorbente expresada en gramos.

$$q = \frac{(C_o - C_e)V}{m} \quad \text{ecuación 1}$$

Efecto del pH: Para determinar el efecto del pH se utilizaron disoluciones estándar de safranina en un rango de pH de 2.0 a 9.0. Utilizando 0.2 g de PET modificado y PET agregando 10 ml de solución estándar de safranina con concentración de 50 mg/l (con el pH deseado) durante un periodo de tiempo de contacto de 35 minutos.

Efecto de la masa de adsorbente: Para determinar el efecto de la masa de adsorbente se utilizaron masas de PET y PET modificado de 0.1, 0.3, 0.5, 0.7 y 1.0 g. Se agregaron 10 ml de solución estándar de safranina con concentración de 20 mg/l a pH 7.5 durante un periodo de contacto de 35 minutos.

Tiempo de Contacto: El efecto del tiempo de contacto en la adsorción de safranina, se llevó a cabo a 5, 10, 30, 60 y 120, 240 y 480 minutos. Se utilizaron 0.3 g de PET y PET modificado agregando 10 ml de disolución de safranina con una concentración de 100 mg/l a pH de 7.5.

Efecto de la Concentración Inicial: Para determinar el efecto de la concentración inicial de safranina sobre la adsorción se utilizaron disoluciones estándar cuyas concentraciones iniciales fueron 5, 10, 15, 20, 30, 50 y 60 mg/l. Se agregaron 3 ml de solución de safranina con un pH de 7.5 a 0.3 g de PET modificado y PET, el periodo de contacto fue de 60 minutos.

Efecto de la Temperatura: El estudio del efecto de la temperatura sobre la adsorción de safranina se realizó a 4, 25, 50 y 70 °C. Se utilizaron 0.3 g de PET modificado y PET a los cuales se le agregaron 10 ml de una disolución estándar de safranina de 120 mg/l a un pH de 7.5. El periodo de contacto fue de 60 minutos.

Resultados:

Efecto del pH: Los resultados (Figura 1) demostraron que para el PET modificado el pH óptimo de adsorción es 7.5 a partir de ese valor no se aprecian diferencias significativas en la adsorción. En cuanto al PET se observa una tendencia de aumento en la adsorción, pero menor comparada con la adsorción del PET modificado.

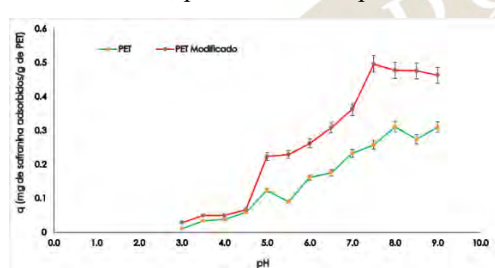


Figura 1. Efecto del pH sobre la adsorción de safranina

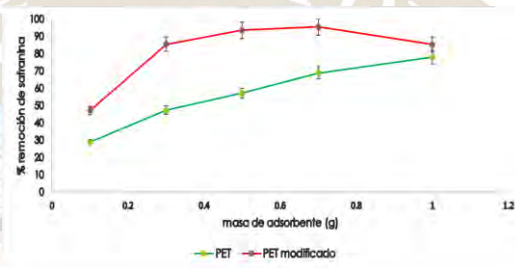


Figura 2. Efecto de la masa de adsorbente sobre la adsorción de safranina

Efecto de la variación de la masa de adsorbente: En la Figura 2 se aprecia que para el PET modificado no existen diferencias significativas en la adsorción de safranina desde 0.3 a 1.0 g. Para PET se observa un incremento en la adsorción al aumentar la masa de PET y a 1.0 g tiene una adsorción semejante a la del PET modificado.

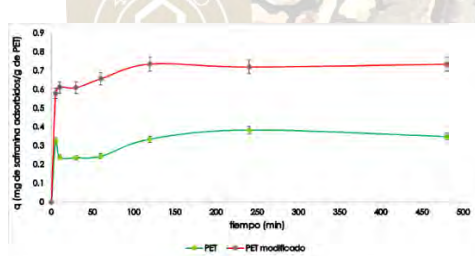


Figura 3. Cinética de adsorción de Safranina

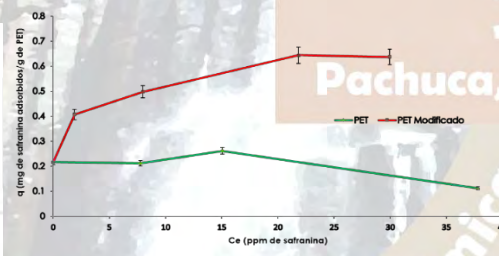


Figura 4. Isotherma de adsorción de Safranina

Efecto del tiempo de contacto: Para PET modificado se observa (Figura 3) un primer equilibrio a partir de los 5 minutos de contacto y a los 60 minutos se alcanza un segundo equilibrio, sin embargo, no existen diferencias significativas entre uno y otro, esto indica que tal vez se forme una bicapa de adsorción que se estabiliza una vez formada la primera capa.

Efecto de la concentración inicial de Safranina: Las diferencias en las adsorciones de safranina entre PET y PET modificado son significativas (Figura 4), el PET modificado presenta una adsorción máxima de 0.64 mg de safranina adsorbida por cada gramo de PET modificado.

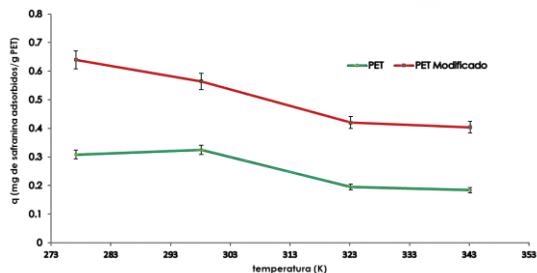


Figura 5. Efecto de la temperatura sobre la adsorción de safranina

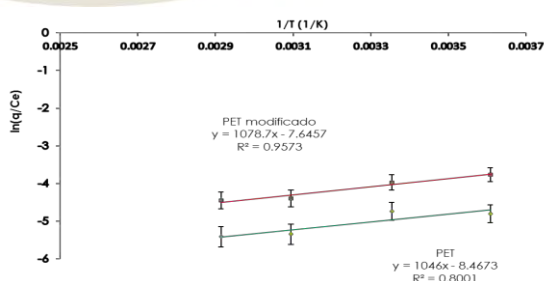


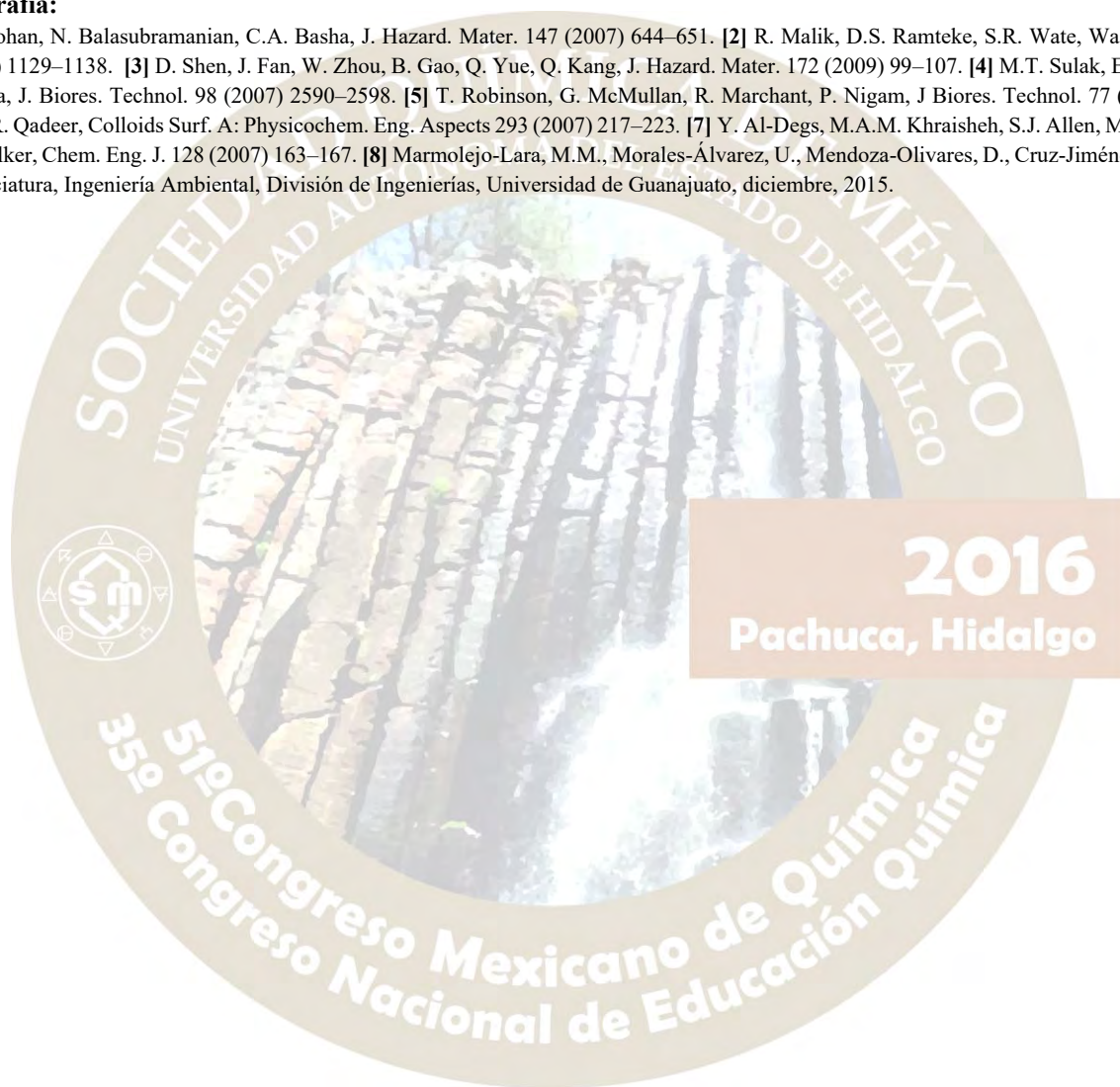
Figura 6. Ecuación de van't Hoff para la adsorción de Safranina

Efecto de la temperatura: En los resultados del efecto de la temperatura sobre la adsorción de safranina mostrados en la **Figura 5**, resalta que el proceso de adsorción de safranina por el PET modificado es exotérmico. Con los datos obtenidos se realizó el ajuste a la ecuación linealizada de van't Hoff (**Figura 6**) para determinar la entalpía de adsorción resultando ser de -8.968 kJ/mol para el PET modificado.

Conclusión: La modificación química de la superficie del PET incrementa su capacidad de adsorber colorantes catiónicos como la safranina, el equilibrio se logra a los 60 minutos a un pH de 7.5 con 0.3 g de PET modificado logrando una adsorción máxima de 0.64 mg de safranina/ g de PET modificado. Se pretende realizar estos mismos estudios utilizando otro tipo de colorantes catiónicos como azul de metileno, cristal violeta y rodamina B.

Bibliografía:

[1] N. Mohan, N. Balasubramanian, C.A. Basha, J. Hazard. Mater. 147 (2007) 644–651. [2] R. Malik, D.S. Ramteke, S.R. Wate, Waste Manage. 27 (2007) 1129–1138. [3] D. Shen, J. Fan, W. Zhou, B. Gao, Q. Yue, Q. Kang, J. Hazard. Mater. 172 (2009) 99–107. [4] M.T. Sulak, E. Demirbas, M. Koby, J. Biores. Technol. 98 (2007) 2590–2598. [5] T. Robinson, G. McMullan, R. Marchant, P. Nigam, J Biores. Technol. 77 (2001) 247–255. [6] R. Qadeer, Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects 293 (2007) 217–223. [7] Y. Al-Degs, M.A.M. Khraisheh, S.J. Allen, M.N. Ahmad, G.M. Walker, Chem. Eng. J. 128 (2007) 163–167. [8] Marmolejo-Lara, M.M., Morales-Álvarez, U., Mendoza-Olivares, D., Cruz-Jiménez, G., Tesis de Licenciatura, Ingeniería Ambiental, División de Ingenierías, Universidad de Guanajuato, diciembre, 2015.



QUÍMICA ANALÍTICA (QANA)

TITULACIONES ÁCIDO-BASE Y REDOX POR COULOMBIMETRÍA A MICROESCALA TOTAL (*LOW COST-MINIMAL INSTRUMENTATION*)

Autores: Juan Felipe Huan Lew Yee¹, Dulce Consuelo Guzmán Ocampo², Alejandro Baeza Reyes³

1 felipe.lew.yee@comunidad.unam.mx, 2 guodulce@gmail.com, 3 baeza@unam.mx, Laboratorio 3F Edificio A, Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México

Ponente: Juan Felipe Huan Lew Yee, felipe.lew.yee@comunidad.unam.mx

Resumen

Se diseñaron sistemas para análisis coulombimétrico ácido-base y redox mediante curvas de calibración de concentración vs tiempo. **Ácido-base.** Se tituló ácido clorhídrico con los hidróxidos formados *in situ* por la reducción del agua; se detectó el punto final por el vire de la fenolftaleína, y por voltamperometría cíclica. **Redox.** Se llevó a cabo la titulación de ácido ascórbico por yodo formado *in situ* por la oxidación de yoduro; el punto final se detectó por la formación del complejo yodo-almidón, se comparó la titulación de ácido ascórbico R.A. con la de muestras comerciales para su cuantificación.

Introducción

La coulombimetría, es una técnica basada en la medida del número de electrones usados en una reacción química; se suministra corriente tal que las especies electroactivas se oxiden o reduzcan según corresponda. Si la corriente es constante, la rapidez de formación de productos también lo es, por lo que su concentración es proporcional al tiempo de electrólisis. Al igual que en la titulometría volumétrica, es posible titular el analito indirectamente; en este caso, el analito fue titulado por el producto formado por la transferencia de carga.

Ácido-base

La electrólisis del agua produce medio ácido en el ánodo y medio básico en el cátodo según las semireacciones:



Por la reacción anódica es posible analizar bases y por la catódica ácidos, siempre que se compartamentalice la celda para evitar la mezcla de las especies producidas en cada semicelda.

Redox

En comparación con la yodimetría, por coulombimetría es posible llevar a cabo la preparación del titulante, así como su estandarización en un solo paso; oxidando yoduro a yodo y la reacción *in situ* del yodo con el analito.

Las semirreacciones de celda son las siguientes:



A diferencia de la titulación ácido-base, no es necesario compartamentalizar, ya que la reacción catódica no interfiere en la determinación mediante la anódica; de hecho, la reacción catódica permite formar el medio tamponado con la adición de ácido (en este caso, ácido acético) por la formación de la base *in situ*.

Metodología y resultados ácido-base

Figura 1. Materiales Requeridos

#	Material	Costo (M.N.)
1	Celda de vidrio	30
2	Microagitador	160
3	Eliminador	140
4	Barra de grafito	15
5	Barra de agitación	150



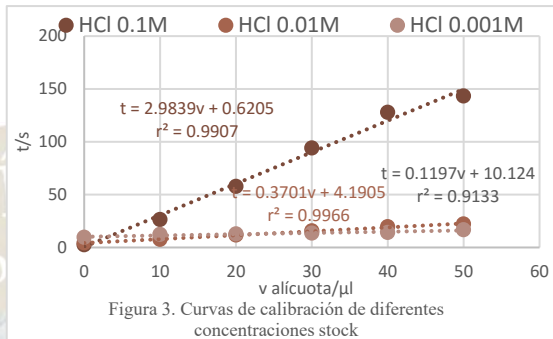
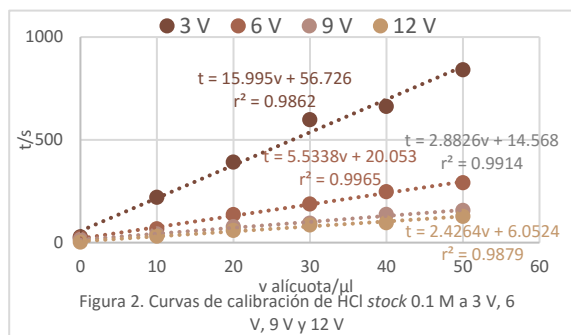
Figura 1. Celda usada para análisis ácido-base

Se utilizó una celda de vidrio de dos compartimentos separados por un algodón (tabla 1 y figura 1). En ambos compartimentos se adicionaron 5 mL de KNO_3 0.1 mol/L y se colocaron dos electrodos de grafito conectados a un eliminador de potencial variable. El analito se introdujo en el compartimento correspondiente junto con una barra de agitación.

Se realizaron curvas de calibración de valoración de HCl. Las curvas de calibración se generaron adicionando alícuotas de analito de concentración y volumen conocido y electrolizando hasta el punto final. Se midió el tiempo transcurrido desde el inicio hasta el punto final de la titulación determinado con fenolftaleína. Cada punto fue realizado de manera independiente desechando la disolución del punto anterior.

En la figura 2 se muestran curvas de calibración para valoración de HCl en concentración *stock* de 10^{-1} M con el eliminador a 12 V, 9 V, 6 V y 3 V, se observa que la sensibilidad es mejor a 3 V y 6 V que para 9 V y 12 V. También se realizaron valoraciones de HCl en *stocks* de concentraciones 10^{-1} M, 10^{-2} M y 10^{-3} M (figura 3). El *stock* de 10^{-1} M da la mayor pendiente, mientras que el resto da pendientes menores denotando baja sensibilidad. En ambas figuras cada punto corresponde al a adición del volumen indicado sobre 5 mL de medio de reacción.

Se realizó un seguimiento del proceso de valoración de una sola adición de HCl realizando periódicamente cada 90 segundos

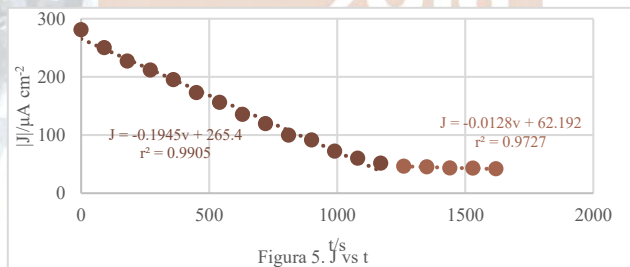
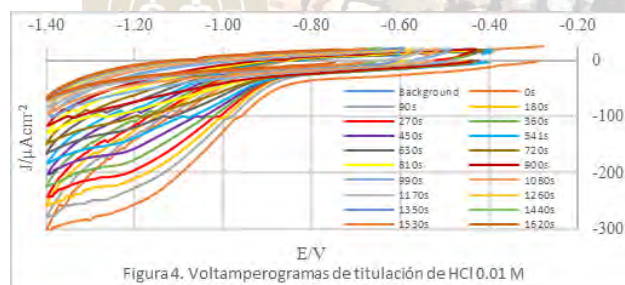


voltamperometría cíclica tras producir OH^- por

electrólisis

entre cada voltamperograma, como muestra la figura 4. Cada curva representa un voltamperograma de la misma muestra con un avance de reacción diferente. Se monitoreó la onda causada por la reducción de H^+ . Al tomar el valor de una corriente a un potencial constante se obtienen curvas para la detección del punto final (figura 5). Según la ecuación de Randles-Sevcik la corriente de una señal es directamente proporcional a la concentración de la sustancia que la causa, por lo que al decrecer la concentración de H^+ durante el avance de la valoración también decrece la intensidad de corriente (fragmento azul). Una vez que se ha titulado todo el H^+ , la corriente Faradaica tiende a cero y por tanto la corriente se vuelve constante (fragmento naranja). La intersección entre ambas rectas dicta el punto de equivalencia.

Metodología y resultados redox



Se llevó a cabo microcoulombimetría

en un vaso de vidrio. Se le colocó un tapón de hule perforado y dos electrodos de grafito (figura 6). Celda: Vaso de vidrio de 6 mL aprox., con tapón de goma horadado; electrodos: Minas de grafito de 2 mm de diámetro; Medio: KI y ácido acético 0.0125 M y KNO_3 0.075 M.

Se comparó la sensibilidad y correlación a partir de disoluciones *stock* de tiosulfato de sodio 0.1 M y 0.01 M (figura 7). Se monitoreó la coulombimetría por voltamperometría cíclica, adicionando 200 μL de tiosulfato 0.1 M y siguiendo la onda de yoduro-triyoduro a diferentes tiempos de electrólisis (figura 8); se detectó el punto final por representación de la corriente a potencial 0 V (figura 9), antes del punto final el triyoduro producido se consume rápidamente por lo que la corriente anódica tiende a ser pequeña, mientras que después del punto final el triyoduro empieza a acumularse generando una corriente directamente proporcional a la concentración.

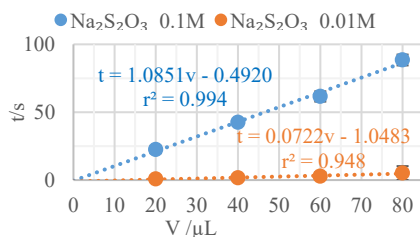


Figura 7. Curva de calibración con electrodos de grafito

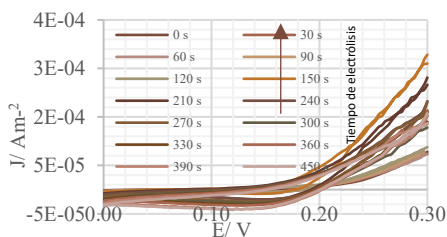


Figura 8. Monitoreo por voltamperometría cíclica

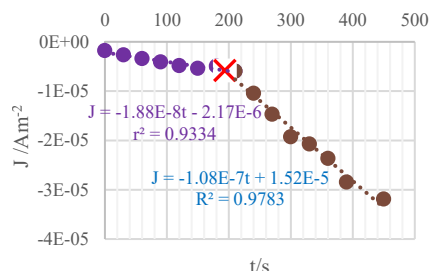


Figura 9. J vs t a E = 0 V

Se analizó también ácido ascórbico (0.01 M) mediante yodo producido *in situ*, con electrodos de acero de 2 mm de radio y con electrodos de grafito. Se distinguió una mayor desviación al utilizar grafito (figura 10). Finalmente, se preparó una disolución de ácido ascórbico 0.01 M a partir de Reactivo Analítico y otras 3 disoluciones supuestas 0.01 M de ácido ascórbico proveniente de las siguientes muestras comerciales: Redoxón Forte, Cevalín 500 y Cevalín efervescente, se realizaron las curvas de calibración con las 4 disoluciones como se muestra en la figura 11. A partir de la relación de pendientes se determinó el contenido del ingrediente activo en cada tableta el cual se indica en la tabla 2.

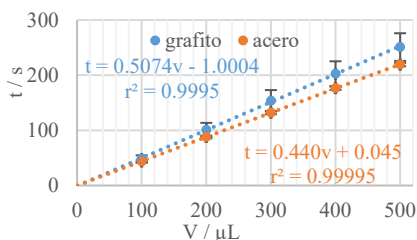


Figura 10. Comparación entre electrodos de grafito y de acero

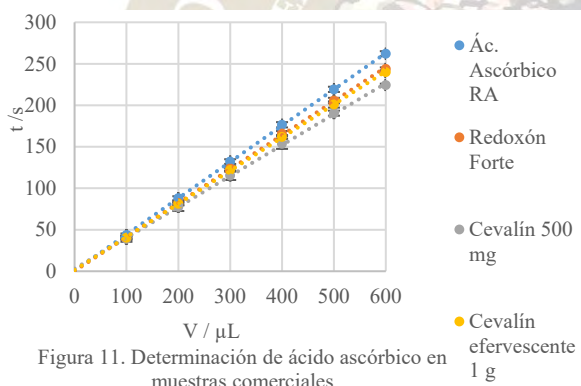


Figura 11. Determinación de ácido ascórbico en muestras comerciales

Tabla 2. Determinación del contenido de ácido ascórbico en muestras comerciales.

Sustancia	Redoxón Forte	Cevalín	Cevalín
Contenido de ác. ascórbico (membrete)	2000 mg	500 mg	1000 mg
Contenido de ác. ascórbico (determinado)	1890 mg	431.2 mg	910 mg
Porcentaje determinado respecto al membrete	94.62%	86.24%	91.41%

Conclusiones

Los resultados obtenidos demuestran que se pueden valorar muestras ácidas, básicas y redox realizando curvas de calibración por medio de microcoulombimetría, utilizando materiales de bajo costo. Además, la metodología puede utilizarse como reemplazo a la yodimetría tradicional.

Bibliografía

- DABKE, R.B.; GEBEYEHU, Z.; THOR, R. "Coulometric Analysis Experiment for the Undergraduate Chemistry Laboratory". Journal of Chemical Education, 2011, 88, 1707-1710
- MARIN, A.; GARCIA MENDOZA, A.; DE SANTIAGO, A.; BAEZA, A. "Diseño, construcción y caracterización de titulaciones microcoulombimétricas acido-base con monitoreo visual y micropotenciométrico: Aproximación metrológica". Revista Cubana de Química. 2014, 26, 2, p. 126-136.
- HARRIS, D. (2001). Análisis Químico Cuantitativo (2a edición). España. Editorial Reverté.

DETERMINACIÓN DE CU(II), CD(II) Y PB(II) MEDIANTE ANÁLISIS POR REDISOLUCIÓN POTENCIOMÉTRICA A BAJO COSTO

Autores: Dulce Consuelo Guzmán Ocampo¹, Juan Felipe Huan Lew Yee², Alejandro Baeza³

1 guodulce@gmail.com, 2 felipe.lew.yee@comunidad.unam.mx, 3 baeza@unam.mx, Laboratorio 3F Edificio A, Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México

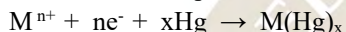
Ponente: Dulce Consuelo Guzmán Ocampo, guodulce@gmail.com

Se elaboraron curvas de calibración de Cu(II), Cd(II) y Pb(II) en concentraciones del orden de 10 ppm o menos mediante análisis de redisolución potenciométrica (PSA) y se estudió el efecto de múltiples cationes en una misma muestra. Cada análisis consta de dos pasos: electrodeposición sobre un electrodo de película de mercurio y, la redisolución. El análisis se hizo a microescala utilizando un equipo armado en el laboratorio.

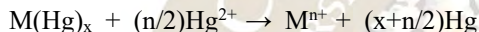
Introducción

El análisis por redisolución potenciométrica (PSA) es una técnica que permite cuantificar cationes en concentraciones traza. El PSA consta de dos pasos[1]:

Paso 1. Electrodeposición del catión analito



Paso 2. Redisolución potenciométrica a circuito abierto



Se ha desarrollado un equipo con materiales de bajo costo para el análisis de cationes en concentraciones menores a 10 ppm. La microescala aporta ventajas a la técnica como el uso de muestras pequeñas, disminución de generación de residuos, menor espacio y menor costo de análisis [2]. El equipo se usó para generar las curvas de calibración de Cu(II), Cd(II) y Pb(II), y para determinar el efecto del tiempo de electrodeposición sobre el tiempo de transición, y el efecto de múltiples cationes en una muestra.

Metodología

Para la construcción del equipo se usaron los materiales enlistados en la tabla 1. Se utilizó un sistema de análisis de tres electrodos, los cuales fueron ER Ag|AgCl, KCl sat.||, ET Carbón Vítreo, EA barra de grafito. La tapa de la celda se perforó y se colocaron los electrodos como se muestra en la figura 2. Al



Figura 2. Celda para microPSA

inicio de cada sesión de trabajo el ET se recubrió con una capa de mercurio por electrodeposición en una disolución de Hg(II) 25 mg/L, a un potencial fijo de -1.15V por un minuto. El medio de reacción utilizado constó de NaCl 0.5 mol/L y HCl 0.05 mol/L.

Las curvas de calibración se realizaron colocando 5 mL del medio de reacción en la celda, 0.1 mL de Hg(II) 2.5 mmol/L y alícuotas de 0.1 mL de disolución stock 0.5 mmol/L. Se hizo un electrodeposición del analito a -1.15V durante 4 minutos y posteriormente se registró el cronopotenciograma a circuito abierto. Finalmente se analizó el cronopotenciograma de una disolución con Cu(II), Cd(II) y Pb(II) a tiempos de electrodeposición de 8 y 16 minutos.

Para analizar la proporcionalidad del tiempo de transición con respecto al tiempo de imposición, se llevó a cabo el análisis de una muestra de 2.8 ppm con tiempos de imposición de 1 a 6 min.

Resultados

Se obtuvieron los cronopotenciogramas para Cu(II), Cd(II) y Pb(II). Se observa un abrupto cambio de potencial, el tiempo en el que ocurre se conoce como tiempo de transición y es proporcional a la concentración del analito. Los cronopotenciogramas se analizaron mediante la razón de cambio del potencial respecto al tiempo para encontrar el tiempo de transición por aproximación con el máximo, estas gráficas se muestran en las figuras 3-8. El análisis de la muestra con tres cationes produjo



Figura 1. Sistema analizador construido

Clave	Material	Costo
1	MIMP[4-7]	\$2000
2	Cronómetro	\$100
3	Computadora	-
4	Microagitador	\$160
5	Jeringa	\$5
6	Frasco de plástico	\$5
7	Ag AgCl, KCl sat.	\$100
8	Carbón vítreo	\$1500
9	Barra de grafito	\$15
10	Microbarra de agitación	\$150
Total		\$4035

los cronopotenciogramas de la figura 9 y en la figura 10 se presenta los cronopotenciogramas del análisis de Cu a concentración fija variando el tiempo de imposición del potencial.

#	C(ppm)
1	0.6
2	1.2
3	1.8
4	2.3
5	2.8
6	3.3

Tabla 2. Conc. Cu(II)

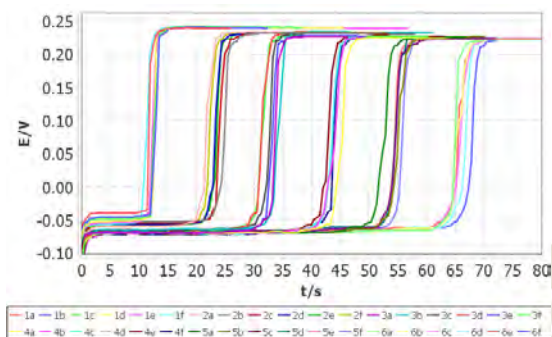


Figura 3. Cronopotenciogramas Cu(II)

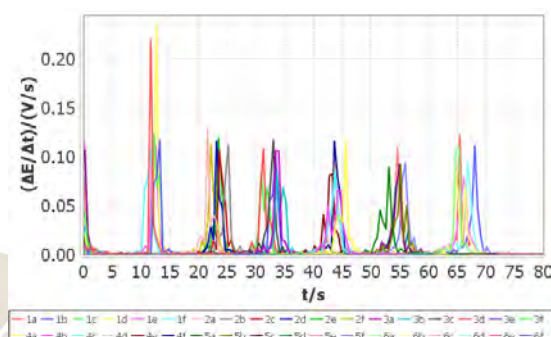


Figura 4. Razón de cambio para cronopotenciogramas Cu(II)

#	C(ppm)
1	1.1
2	2.1
3	3.1
4	4.1
5	5.0
6	5.9

Tabla 3. Conc. Cd(II)

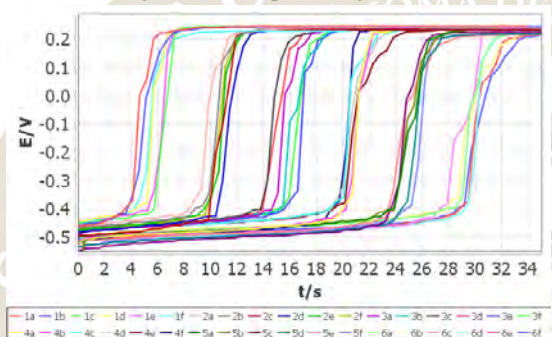


Figura 5. Cronopotenciogramas Cd(II)

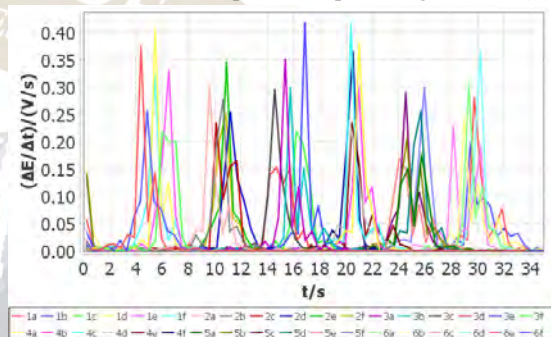


Figura 6. Razón de cambio para cronopotenciogramas Cd(II)

#	C(ppm)
1	2.0
2	3.9
3	5.8
4	7.5
5	9.3
6	10.9

Tabla 4. Conc. Pb(II)

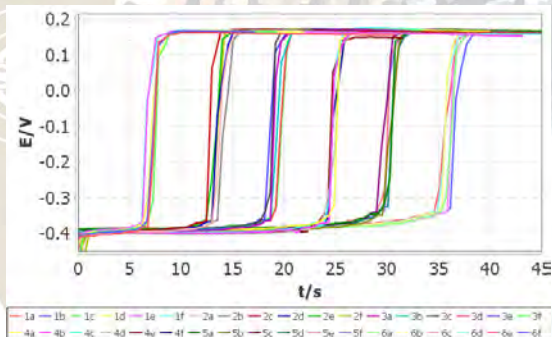


Figura 7. Cronopotenciogramas Pb(II)

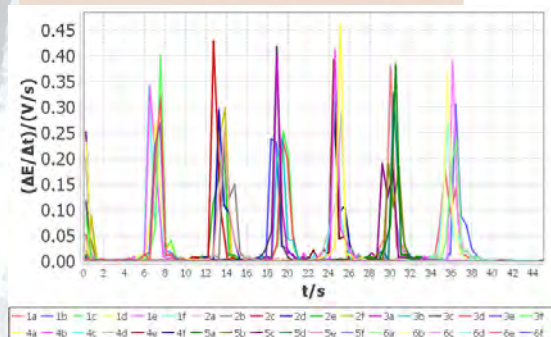


Figura 8. Razón de cambio para cronopotenciogramas Pb(II)

Nota: Las repeticiones de los experimentos se nombran como # seguido de una letra de a-f.

Discusión de resultados

Las curvas de calibración generadas se muestran en la figura 11. El coeficiente de determinación lineal es mayor que 0.99 en todos los casos ver tabla 5. Por inspección visual es posible apreciar la repetibilidad en los cronopotenciogramas por la coincidencia entre las curvas de E vs t, además, las barras de error y los cinturones de confianza en la figura 11 evidencian la pequeña dispersión.

Por otra parte, la pendiente es diferente para cada catión metálico, lo que indica una variación de la sensibilidad que a su vez es dependiente del potencial de reducción del ion metálico y de la masa molar. Los resultados indican que bajo las condiciones de análisis, el método es más sensible a cobre, seguido por cadmio y plomo, para los cuales se obtuvo una sensibilidad semejante (ver Tabla 5).

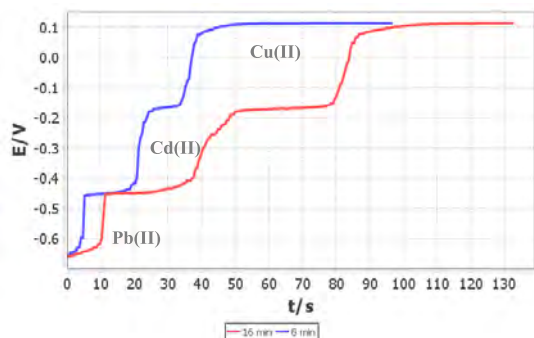


Figura 9. Análisis de varios cationes

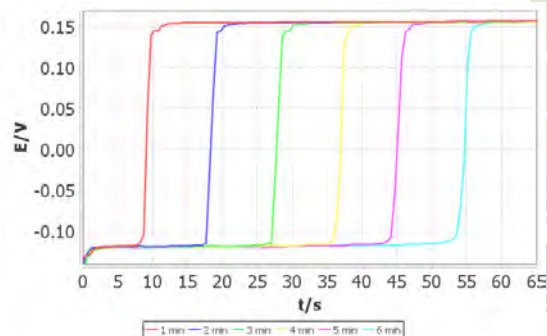


Figura 10. Análisis de una concentración fija de Cu(II) a diferentes tiempos de imposición

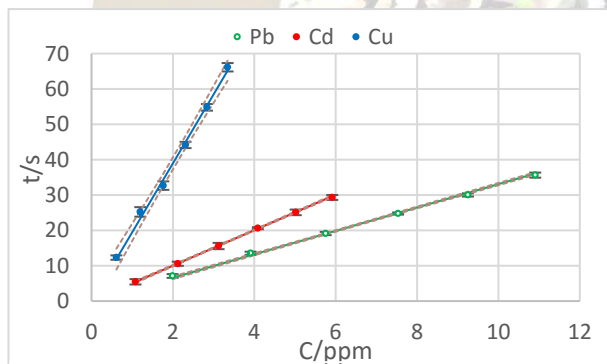


Figura 11. Curvas de calibración de Cu(II), Cd(II) y Pb(II)*

Al analizar varios cationes en una misma muestra (figura 9) se observa que hay tantas transiciones como cationes presentes; también, que a mayor tiempo de electrodepósito, el tiempo de transición es mayor; cuya proporcionalidad es mucho más evidente en el análisis de una concentración fija de cobre a diferentes tiempos de imposición (figura 10), de cuya regresión lineal se obtuvo un coeficiente de correlación de 0.9997.

Conclusiones

La técnica *PSA* desarrollada permite la detección de Pb(II), Cd(II) y Cu(II) en concentraciones por debajo de 1 ppm y permite la cuantificación de hasta 0.33 ppm de Cd, los límites de detección y cuantificación se registran en la tabla 5. Los coeficientes de correlación y determinación verifican la linealidad en el intervalo de concentración de trabajo en los tres casos. Se obtuvo poca dispersión de las mediciones, evidenciada por las pequeñas barras de error y cinturones de confianza estrechos.

El análisis de redisolución potenciométrica, comparado con otras técnicas de análisis de trazas tiene la ventaja de que requiere instrumentación relativamente simple para su realización. Además, la microescala implica una menor generación de residuos, así como un menor coste operativo. La instrumentación adaptada para llevar a cabo el *PSA* en este caso, permite una reducción de costos aún mayor y hace la técnica accesible de realizar para analistas que no cuentan con un potenciostato en su laboratorio.

Bibliografía

	Cu	Cd	Pb
Pendiente / s/ppm	19.49	5.01	3.31
Ordenada al origen / s	-0.03	0.00	-0.03
Coefficiente de correlación múltiple	0.9979	0.9999	0.9999
Coefficiente de determinación	0.9957	0.9998	0.9998
Error típico de la pendiente* / s/ppm	1.41	0.12	0.19
Error típico de la ordenada* / s	3.14	0.46	1.34
Límite de Detección / ppm	0.17	0.10	0.44
Límite de Cuantificación / ppm	0.58	0.33	1.46

Tabla 5. Parámetros estadísticos de regresión y validación

*Confianza del 95%

- [1] Hussam, A.; Coetzee, J.F. Potentiometric stripping analysis: theory, experimental verification, and generation of Stripping polarograms, *Anal. Chem.* 1985, 57, 581-585.
- [2] García-Mendoza, A., De-Santiago A., Baeza A., Marín A. (2015 October). Posted session presented at the 66th Annual International Society of Electrochemistry. Taipei, Taiwan. Best Poster Prize.
- [3] Jagner, D. *Anal. Chem.* 1978, 50 (13), 1924-1929.
- [4] Vierna L., García-Mendoza A., Baeza A., Microscale Analytical Potentiometry: Experimental Teaching with Locally Produced Low-Cost Instrumentation. *J. Mod. Edu. Rev.* 2 (2012), 243-251.
- [5] García Mendoza, A.; Santiago, A.D.; Marin, A.; Baeza, A. (2014, September) Microscale electroanalytical chemistry experimental teaching with locally produced low-cost instrumentation, 65th Annual ISE Meeting, Lausanne, Switzerland.
- [6] García-Mendoza A., De-Santiago A., Baeza A. (2015, May). Poster session presented at the 8th International Symposium on Microscale Chemistry. Mexico City, México.
- [7] Vilaso Cadre, J.E.; Baeza Reyes, A.; Arada Pérez, M.A. Low-cost voltammetric instrumentation for teaching work in the Chemistry career. *Natura* 2014, 1(1), 14-18.



DETERMINACIÓN DE LAS PROPIEDADES INTERCALANTES DE COMPUESTOS ISÓSTEROS DE ACRIDONA MEDIANTE MICROTITULACIÓN UV-VISIBLE.

Moreno Escalante Francisco¹, Loza Mejía Marco Antonio¹

¹Universidad La Salle, Facultad de Ciencias Químicas Benjamín Franklin 47 Col. Condesa, Del. Cuauhtémoc México, DF, CP 06140

francisco_moreno_escalante@hotmail.com, marcoantonio.loza@ulsa.mx

Resumen

La determinación de las propiedades intercalantes al ADN es importante dentro de la investigación de las propiedades de potenciales fármacos. En este trabajo se reporta la validación del método y del sistema para la determinación de estas propiedades mediante microtitulación-UV. Los resultados muestran que esta técnica permite distinguir entre compuestos intercalantes de aquellos que no lo son en menor tiempo y con menor uso de reactivos en comparación con las técnicas usuales por lo que es útil como una metodología rápida para descartar si un compuesto posee actividad intercalante.

Introducción

Dentro del desarrollo de fármacos la evaluación de las propiedades de unión a macromoléculas por parte de potenciales ligandos, constituye un punto clave para determinar si una serie de compuestos puede ser desarrollado posteriormente. En el caso concreto del desarrollo de compuestos antitumorales, algunos de ellos actúan como moléculas intercalantes al ADN y ello es necesario para su mecanismo de acción. Por otra parte, en otros tipos de fármacos la unión a ADN por intercalación es algo no deseable por las potenciales consecuencias que esto puede generar. Por ello, es necesario contar con metodologías que permitan evaluar esta propiedad de un modo rápido y sencillo. Las técnicas actuales, aunque son muy eficientes, suelen requerir reactivos o equipo que es costoso o bien requerir un tiempo largo de experimentación. El uso de técnicas en microescala ha permitido optimizar algunos experimentos, por lo que el objetivo de este trabajo es evaluar si el uso de la microtitulación-UV permite obtener resultados similares a los de la titulación-UV o por lo menos distinguir entre compuestos con potencial intercalante.

Materiales y métodos

- Validación de la prueba de titulación: Se preparó una solución de bromuro de etidio disuelto en Tris-HCl pH 7.2 a una concentración de 400 μM la cual fue depositada y analizada por espectrofotometría UV en una celda de cuarzo en un espectrómetro Lambda 25 de la marca Perkin-Elmer en un rango de 300 a 700 nm. Posteriormente a la lectura, se adicionaron a la celda 10 μL de una solución de ADN disuelta en buffer Tris-HCl pH 7.2 (concentración 1 mg/mL, determinada por su absorbancia a 260 nm) y se realizó una nueva lectura. Este procedimiento se repitió 6 veces.
- Validación de la prueba de microtitulación: Inicialmente se preparó una solución de bromuro de etidio como se describe en el inciso a. Dicha solución fue depositada en los distintos pocillos y posteriormente se procedió a llevar a cabo la adición de distintos volúmenes de una solución de ADN preparada como en el inciso a, a cada pozo respectivamente. Finalmente la placa era colocada en un lector de microplacas Epoch de la marca Biotek, determinándose su espectro de absorción Vis en un rango de 300 a 700 nm.
- Análisis por titulación y microtitulación de los derivados de acridina: Se realizaron los procedimientos anteriormente descritos para los compuestos mostrados en la Figura 2 para determinar su actividad intercalante. Las soluciones de los compuestos 2 y 3 se prepararon usando un stock de DMSO y aforando con el buffer de Tris-HCl. La proporción de DMSO no rebasó el 1%.

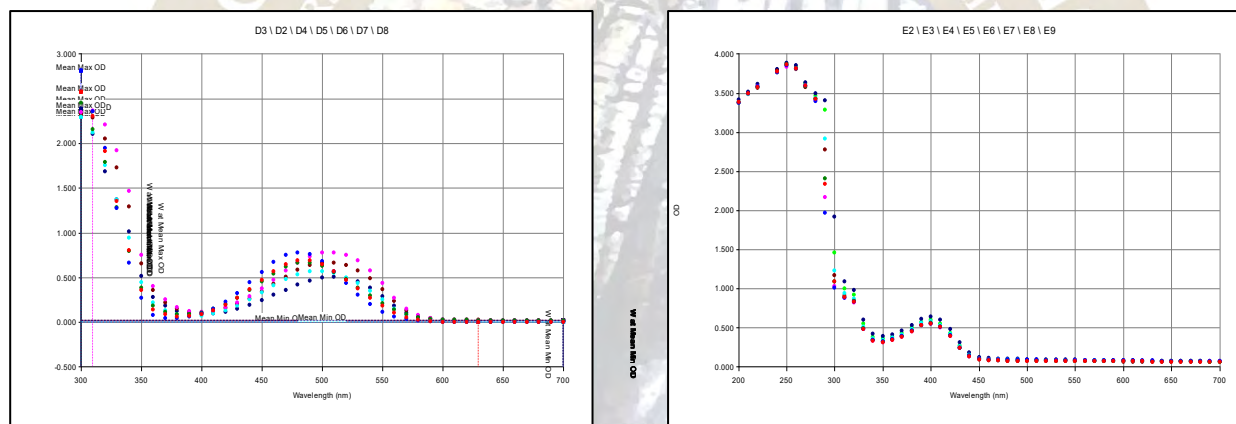
Resultados y discusión

La validación del método para la titulación y para la microtitulación realizadas, constó en la detección del fenómeno de intercalación con bromuro de etidio. Debido que al momento de adicionar las muestras de ADN a las soluciones de los distintos compuestos en la se generan cambios en las lecturas de las muestras, los parámetros para definir la existencia del fenómeno de intercalación fueron dos: la detección por parte del equipo empleado de los fenómenos: batocrómico, hipocrómico y punto isosbético y el valor de la constante de unión aparente a ADN.

Como se observa en la Figura 1, la serie de espectros obtenidos mediante microtitulación muestra un comportamiento intercalante por parte del bromuro de etidio y un comportamiento no intercalante por parte del compuesto con la denominación BUT, concluyendo que la técnica de microtitulación es capaz de diferenciar aquellos compuestos que presentan una actividad intercalante de aquellos que no la presentan. Respecto al parámetro de la constante de unión aparente (K_{app}), podemos observar que se obtienen valores similares mediante ambas técnicas (Tabla.1), lo cual corrobora la detección por parte de dicha técnica del fenómeno de intercalación.

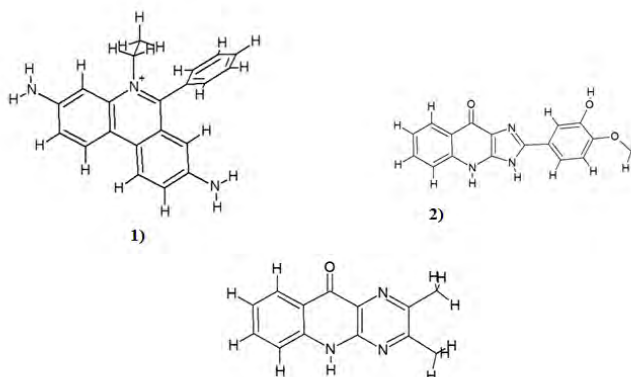
Se evaluaron los compuestos mostrados en la Figura 2, de los cuales IMQV y BUT mostraron una pobre actividad intercalante en el método de titulación-UV. La tabla 1 muestra los valores obtenidos mediante microtitulación, estos resultados coinciden en mostrar que los compuestos evaluados muestran una baja unión al ADN en comparación al bromuro de etidio y la serie de espectros no mostraron las características típicas observadas en un compuesto intercalante. La Tabla 2 muestra una comparación de las dos técnicas analizadas en este trabajo, destacando el menor uso de reactivos y de tiempo en la experimentación mediante microtitulación-UV. Lo anterior nos permite concluir que la técnica de microtitulación-UV permite distinguir entre compuestos intercalantes de aquellos que no lo son, por lo que puede usarse como un método de screening rápido para evaluar una serie de compuestos con una menor cantidad de recursos en comparación con la técnica de titulación.

Figura 1. Resultados de la prueba de intercalación generados por microtitulación.



El espectro ultravioleta de la izquierda muestra el comportamiento del bromuro de etidio al adicionar el ADN, mientras que el espectro ultravioleta de la derecha muestra la interacción del compuesto con la denominación BUT y el ADN.

Figura 2. Compuestos cuya actividad intercalante fue evaluada por microtitulación UV.



1) Bromuro de etidio, 2) Compuestos con la denominación IMQV, 3) Compuesto con la denominación BUT.

Scatchard.

Compuesto		K (aparente)	λ (nm)	Punto isobéptico	Intercalación	
Tabla.2: Comparación entre titulación y microtitulación.						
Prueba.	BE	Tiempo	2.13E+04	Cantidad reactivos.	Si	Si
					de	Facilidad de la técnica.
Titulación.	BUT	Para un número de 10 concentraciones la prueba tomaba 45 minutos por compuesto.	1.25E+04	Se requiere una mayor cantidad de reactivo.	Si	La muestra se puede contaminar durante la experimentación.
				No	Si	Baja capacidad intercalante
	IMQV	1.64E+04	un volumen de mL.	No	No	Baja capacidad intercalante
				No	No	Baja capacidad intercalante
Microtitulación.	Para un número de 10 concentraciones por triplicado y para dos compuestos distintos, la prueba tomó 30 minutos.	Se requiere menor cantidad de reactivo.	Se observó una mayor sensibilidad al momento de leer las muestras.	Si	Si.	

Conclusiones

Se desarrolló y se validó un método que permite identificar si un compuesto posee propiedades intercalantes mediante microtitulación-UV. Esta técnica permite un menor uso de reactivos y menor tiempo de experimentación, en comparación con las técnicas usuales, por lo cual puede usarse para la evaluación de las propiedades intercalantes de una serie de compuestos de un modo rápido.

Bibliografía

- (1) Siegel, R.; Ma, J.; Zou, Z.; Jemal, A. *CA. Cancer J. Clin.* 64, 9–29. Díaz., N. A., Ruíz, A. B., Reyes., E. F., Novo, J. J., Peinado, J. P., Meléndez, F. T., & Fiñana, I. T. Espectrofometría: Espectros de absorción y cuantificación colorimétrica de biomoléculas.
- (2) García, M. Teresa, B. (2004, Febrero). Técnicas empleadas para el estudio de la interacción entre agentes antitumorales y el DNA. *SciELO*, 27(2).
- (3) Zhao, Y.; Adjei, A. A. *Nat. Rev. Clin. Oncol.* 2014, 11, 385–400.
- (3) Sinden, R. R. (1994). *DNA Structure and Function* (pp. 59-72). Houston, TX: Academic press.

DETERMINACIÓN DE PH EN AGUA OCEÁNICA MEDIANTE ESPECTROFOTOMETRÍA UV-VISIBLE, DESARROLLO DE TÉCNICAS A MICRO-ESCALA DE INSTRUMENTACIÓN A BAJO COSTO: MICROPOTENCIOMETRÍA.

Autores: Ricardo Adrián Martínez Galarza ¹, Alejandro Baeza Reyes ²

carbonilo100794@gmail.com¹, baeza@unam.mx², Laboratorio 3F, Edificio A, Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México

Ponente: Ricardo Adrián Martínez Galarza, carbonilo100794@gmail.com

Introducción.

El pH puede determinarse mediante potenciometría, utilizando electrodos en estado sólido, midiendo la diferencia de potencial de un electrodo indicador de y un electrodo de referencia en una muestra de agua oceánica sintética en un buffer de TRIS. Mediante la fotocolorimetría, se relacionan valores de resistencia de la disolución con la absorbancia que mediante las ecuaciones correspondientes se calcula el pH. Ambas técnicas presentan ventajas debido a que se emplean materiales de bajo costo, capaces de resistir cambios de temperatura, esfuerzo mecánico, humedad. Sobre todo que es adecuado para realizar determinaciones de pH en un crucero el tiempo que se requiera, un año, dos años, etc.

Metodología.

Capacidad amortiguadora del buffer TRIS en agua desionizada y agua marina artificial.

Se preparó un buffer de TRIS a pH=8.00, a una concentración de 0.04molL^{-1} en agua desionizada y agua marina artificial, para ello se utilizaron sales de Trizma hydrochloride y Trizma base << Sigma Aldrich >>, el valor de pH del sistema fue medido utilizando un electrodo de vidrio previamente calibrado con un buffer de Bifalato de potasio pH=4.00, y un buffer de fosfatos de pH=7.00

La solución de HCl utilizada para titulación potenciométrica, se estandarizó con $\text{Na}_2\text{CO}_3(\text{s})$, de igual manera, se hizo con la solución de NaOH pero utilizando bifalato de potasio. Se tomó una alícuota de 1.0 mL de disolución buffer y se adicionó agua desionizada c.b.p. 25.0 mL, en una celda de vidrio de 50 mL de capacidad, introduciendo el electrodo de vidrio dentro de ella.

Micropotenciometría Analítica.

Se realizó la microtitulación del buffer TRIS en los medios de agua desionizada y agua marina artificial para ello se utilizó una microbureta de 1.0 mL, un electrodo de referencia de $\text{Ag}^\circ/\text{AgCl}(\text{s})$ KCl sat // y un electrodo indicador de $\text{W}^\circ/\text{WO}_3//$. Se adicionó 250 μL de disolución buffer en una celda de 25 mL y se agregó agua desionizada c.b.p. 5 mL, de igual manera se hizo para el buffer TRIS en medio marino, es decir la alícuota tomada fue del buffer en agua marina artificial y llevando c.b.p. con agua marina artificial. La siguiente figura muestra el montaje experimental de la microtitulación.



Figura 1. Equipo de Micropotenciometría de mínima instrumentación.

Espectrofotometría de UV-Visible.

El metracresol sulfónico, mejor conocido como púrpura de metacresol es un indicador colorimétrico de propiedades ácido base, que se utiliza como estándar para determinaciones de pH. La determinación de éste parámetro en agua oceánica por espectrofotometría permite hacer determinaciones precisas, repetibles y reproducibles. Se preparó una disolución stock de púrpura de metacresol de concentración $1 \times 10^{-3} \text{molL}^{-1}$ pesando una masa de 0.0936g de indicador de la marca << REASOL reactivo grado analítico >>, adicionado a un matraz volumétrico y agregando agua desionizada c.b.p. 25.0 mL, después se tomó un volumen de 0.5 mL y se colocó en el matraz volumétrico agregando agua desionizada c.b.p. 25.0 mL, esta

disolución del indicador se cubrió para evitar contacto con la luz del exterior, además

se guardó en un refrigerador a una temperatura de 2-4°C. Enseguida se prepararon disoluciones a diferentes valores de pH, se tomaron 400 µL de indicador $2 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, 1.0 mL de solución de NaCl y se agregó buffer TRIS, el valor de pH se ajusta adicionando TRIS ácido o TRIS base según el valor requerido, monitoreando con un electrodo de vidrio el valor de pH de la disolución. Las disoluciones son tapadas para evitar contacto con la luz y mantenidas a temperatura de 2-4°C. Para el análisis se utilizó un espectrofotómetro de doble haz de la marca Perkin Elmer, este equipo se conectó a un multímetro (Mul-600) de la marca Steren, cuenta con una interfaz que puede ser conectada vía USB a una computadora, así obtener datos en tiempo real. Se utilizaron celdas de acrílico de 1 cm de paso óptico, enjuagadas con agua desionizada para cada determinación.

Resultados experimentales.

Capacidad amortiguadora del buffer TRIS en agua desionizada y agua marina artificial.

Para determinar la capacidad amortiguadora del buffer TRIS en los dos medios, agua desionizada y agua marina artificial se consideró en valor del pKa experimental, obtenido mediante la función de Grann, es $\text{pK}_a = 8.01$. Las siguientes gráficas muestran el comportamiento de la capacidad amortiguadora del buffer TRIS en función del pH.

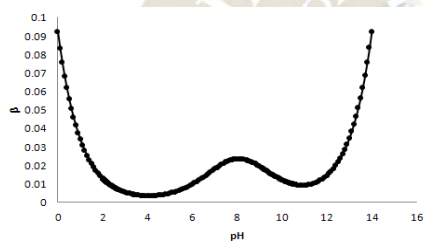


Figura 2. Capacidad amortiguadora del buffer TRIS en agua marina artificial.

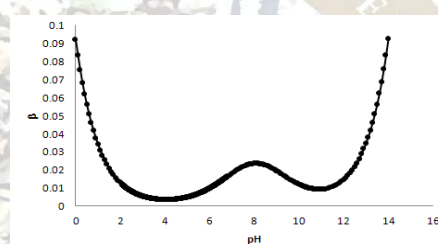
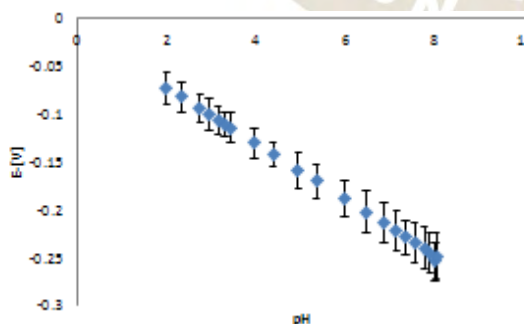


Figura 3. Capacidad amortiguadora del buffer TRIS en agua desionizada.

En ambos medios, agua marina artificial y agua desionizada la capacidad amortiguadora es máxima alrededor de un valor de $\text{pH} = 8$, además las gráficas muestran que la solución buffer es adecuada para trabajar en intervalo de pH de 7 a 9, adecuado para realizar determinaciones de pH en agua marina (Del Valls & Dickson 1993).

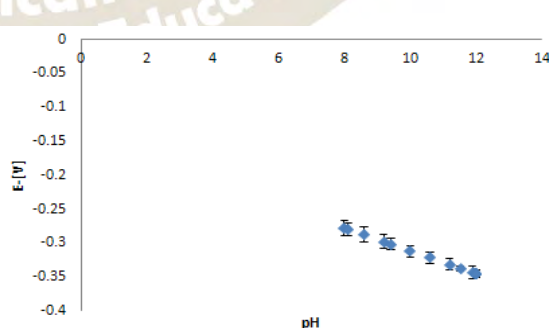
Micropotenciometría analítica.

Las siguientes gráficas muestran la variación del potencial de electrodo en función del pH, en agua desionizada y agua marina artificial, además se muestra la ecuación de Nikolsky del microsensor de W° de estado sólido.



$$0.0525 \text{ pH} \\ -0.0131 - 0.0294 \text{ pH}$$

$$\Delta E =$$



$$\Delta E = \\ 0.26 -$$

Espectrofotometría de UV-Visible.

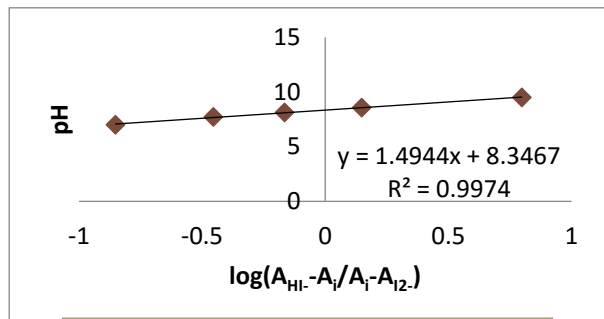


Figura 6. Relación de pH en función del logaritmo de absorbancias.

Una vez analizadas las disoluciones de púrpura de metacresol a diferentes valores de pH en la solución buffer TRIS se obtuvo el siguiente espectro de absorción. Para el púrpura de metacresol $\lambda_{12} = 578 \text{ nm}$; $\lambda_{H_1} = 434 \text{ nm}$

Mediante la relación $\text{pH} = f[\log(A_{H_1} - A_i / A_i - A_2)]$ se obtiene una relación lineal, donde la ordenada al origen representa el valor del pKa del indicador, y la pendiente el número de partículas que intercambiadas.

pKa(I=0.5molL ⁻¹)	n=partículas intercambiadas
8.346	1.00

Tabla 1. Valores experimentales de pKa y número de partículas intercambiadas.

En el punto isobéptico $\lambda_{ios} = 483.5 \text{ nm}$. Posteriormente se adicionó 400 μL de indicador en un matraz volumétrico agregando agua marina artificial c.b.p. 10.0 mL, se colocó en la celda espectrofotométrica y se determinó la absorbancia a $\lambda = 578 \text{ nm}$.

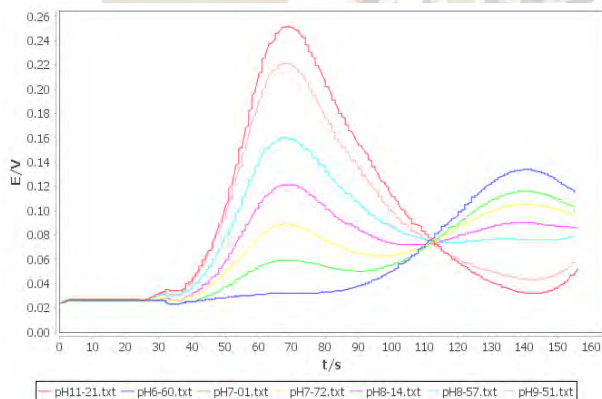


Figura 7. Espectro de absorción del púrpura de metacresol.

$$pH_{AMA} = 8.346 + \log\left(\frac{0.00627 - 0.2190}{0.2190 - 0.2272}\right)$$

Ecuación para el cálculo de pH del agua marina artificial

Técnica	pH
Electrodo de vidrio	9.85
Espectrofotómetro	9.94

Tabla 2. Valores de pH obtenidos mediante ambas técnicas, potenciometría y espectrofotometría

Discusión de resultados.

Capacidad amortiguadora del buffer TRIS en agua desionizada y agua marina artificial.

El buffer TRIS en ambos medios, agua desionizada y agua marina artificial presenta una zona de amortiguamiento alrededor de un pH=8, incluso en un intervalo de pH entre 6 y 10 el amortiguador se podría utilizar, para las determinaciones de pH en agua oceánica es adecuado. Al adicionar otro sistema ácido base el pH no cambiara de manera significativa. El propósito de este experimento es comparar como se comporta la capacidad amortiguadora del TRIS en medios de fuerza iónica elevada.

Micropotenciometría analítica.

En medio donde la fuerza iónica es elevada, el microsensor de W° no responde de manera adecuada a la actividad del protón, también el parámetro de eficiencia electromotriz disminuye en el medio de agua marina artificial, posiblemente sea necesario hacer un tratamiento al wolframio antes de hacer las determinaciones de pH.

Espectrofotometría de UV-Visible.

Esta técnica es más adecuada para la determinación de pH, el pKa del púrpura de metacresol a $I = 0.5 \text{ mol L}^{-1}$ es $pK_a = 8.346$, corresponde muy bien al reportado en la literatura, la salinidad del medio no afecta la determinación de absorbancia en la muestra de agua marina artificial.

[1] Yao W.; Liu, X.; Byrne, R. H. Impurities in indicators used for spectrophotometric seawater pH measurements: assessment and remedies. *Mar. Chem.* 2007, 107 (2), 167–172.

[2] Robert-Baldo, G.; Morris, M. J.; Byrne, R. H. Spectrophotometric determination of seawater pH using phenol red. *Anal. Chem.* 1985, 57, 2564–2567.

[3] Del Valls, T. A.; Dickson, A. G. The pH of buffers based on 2-amino-2-hydroxymethyl-1,3-propanediol (tris) in synthetic sea water. *Deep-Sea Res., Part I* 1998, 45(9), 1541–1554.

[4] Dickson, A. G., Sabine, C. L., Christian, J. R., Eds. Guide to Best Practices for Ocean CO₂ Measurements; PICES Special Publication 3, 2007. (14) Dickson, A. G. Standard potential of the $(\text{AgCl(s)} | \frac{1}{2}\text{H}_2(\text{g}) = \text{Ag(s)} | \text{HCl(aq)})$ cell and the dissociation constant of bisulfate ion in synthetic sea water from 273.15 to 318.15 K. *J. Chem. Thermodyn.* 1990, 22, 113–127.



2016
Pachuca, Hidalgo

51° Congreso Mexicano de Química
35° Congreso Nacional de Educación Química

MICROCHIPS DE MICROFLUÍDICA PARA LA DETERMINACIÓN DE Ca^{2+} EN DISOLUCIONES ACUOSAS POR FOTOCOLORIMETRÍA

Brian Obed Villanueva Martínez, ¹; Dulce María Bárcenas Lugo ²; Erick Xetiel Vega Del Pilar ²; José Alejandro Baeza Reyes ¹; Luis Fernando Olguín Contreras ³.

1: Departamento de Química Analítica, 2: Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México, Circuito Exterior S/N, Coyoacán, Cd. Universitaria, 04510 Ciudad de México. Correo: brianvillanuevamartinez@gmail.com¹, baeza@unam.mx¹

Introducción:

Un microchip de microfluídica puede determinar la concentración de iones calcio en disoluciones acuosas mediante la técnica de fotocolorimetría. Es sabido que el calcio es el componente principal de la dureza del agua y usualmente se encuentra en su forma iónica (Ca^{2+}) en un intervalo de 5 – 500 mg/L, mientras que como carbonato de calcio $CaCO_3$ se encuentra entre 2 – 200 mg/L. Los minerales de calcio son perjudiciales en los equipos de transferencia de calor que utilizan agua. Por lo cual, se necesita tener control de la cantidad de estos minerales disueltos para garantizar una operación óptima en su desempeño ^[2], y así evitar el desperdicio energético y posibles fallas en el área de proceso. En este proyecto se decidió fabricar un microchip de microfluídica como opción innovadora, para medir en tiempo real, la concentración del calcio en el agua. Con esto también se logra disminuir los residuos generados, para medir soluciones de un volumen menor a 300 μ L, en comparación con las pruebas actuales del laboratorio, a macro escala. Este proyecto está enfocado a concentraciones mayores a las habituales que se reportan en la dureza del agua, exclusivamente de la dureza cálcica.

Materiales y métodos:

Para fabricar el microchip se empleó la técnica ESCARGOT ^[6] (Embedded SCAffold RemovinG Open Technology) donde se requiere el diseño e impresión de una estructura 3D en material plástico Acrilonitrilo butadieno estireno (ABS), la cual es suspendida dentro del polímero Polidimetilsiloxano (PDMS) fresco junto con los LEDs y celdas fotoresistivas. Luego de la polimerización la estructura de ABS es retirada por inmersión del microchip en acetona, creando los microcanales dentro del PDMS (ver Figura 1).

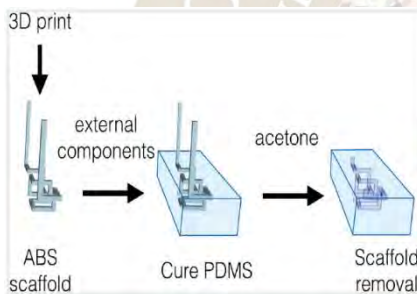


Figura 1. Ejemplo de proceso ESCARGOT para fabricar el microchip

El microchip cuenta con un diseño pensado en mantener un flujo continuo agua e indicador, luego se mezclan dentro de un micro tanque donde se encuentra una mini barra de agitación magnética. Una vez bien mezclados los reactivos, pasan a la sección de pasos ópticos donde los LEDs brindan la luz que será absorbida parcialmente por el sistema, mientras que la luz residual será captada por las celdas fotoresistivas correspondientes (ver Figura 2).

El microchip funciona gracias a la técnica de la microfotocolorimetría ^[3]. Esta técnica funciona con microsensores acoplados en línea paralela. Un haz de luz, en este caso un LED hace incidir el haz sobre un fotodetector, que es la celda fotoresistiva. Con la ayuda de un multímetro se mide la magnitud de interés que es la resistencia. Todo lo anterior tiene el objetivo de asociar: las resistencias residuales, las de la disolución del blanco, etc.; con el fin de obtener valores de absorbancia.

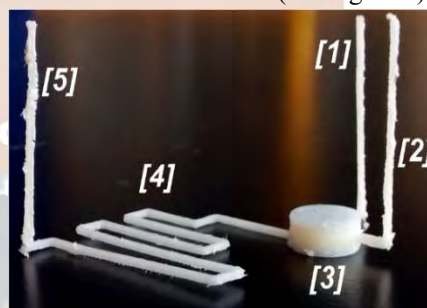


Figura 2. Impresión 3D en ABS. [1] Entrada de la muestra de agua. [2] Entrada del reactivo indicador. [3] Tanque de micro agitación magnética. [4] Zona de fotocolorimetría. [5] Salida del sistema.

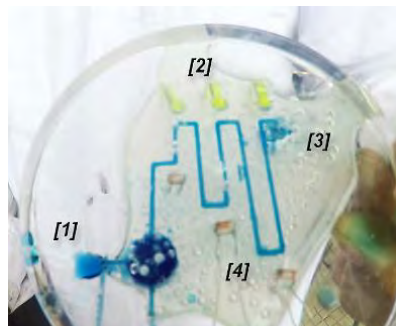


Figura 3. Microchip en operación con disolución de NET sin calcio. [1] Entradas al microchip. [2] LEDs. [3] Salida del microchip. [4] Celdas fotoresistivas.



Figura 4. El negro de eriocromo T en disolución buffer a pH 10 cambia a violeta cuando se adicionan iones de

Se fabricó un microchip capaz de cuantificar la concentración de calcio disuelto en agua cuyo funcionamiento es a partir de microfotocolorimetría. El funcionamiento del microchip empieza con la mezcla del reactivo junto con la muestra de agua. Después de que cambia de color, la mezcla pasa por tres pasos ópticos de 1, 2 y 3 cm, donde las fuentes de luz (LEDs) emiten un haz que atraviesa la disolución hasta alcanzar una celda fotoresistiva [7]. Ahí, un multímetro registra la magnitud de la señal en ohms y con eso finaliza el proceso de la lectura (ver Figura 3).

Para las mediciones de la resistencia asociada a la absorbancia (R_i y R_o : respuesta de la disolución con analito y blanco respectivamente; R_r : respuesta con luz apagada.): $Absorbancia = -\log \frac{R_i - R_r}{R_o - R_r}$.

Para la detección del calcio se utilizó el indicador (Negro de Eriocromo T [4]) en una solución buffer de pH básico (alrededor de pH de 10) el cual cambia de color en presencia de los iones de Ca^{2+} . Se provoca un vire en el color de la mezcla de color azul, quedando un color entre rojo vino y violeta, dependiendo de la concentración de calcio (Figura 4).

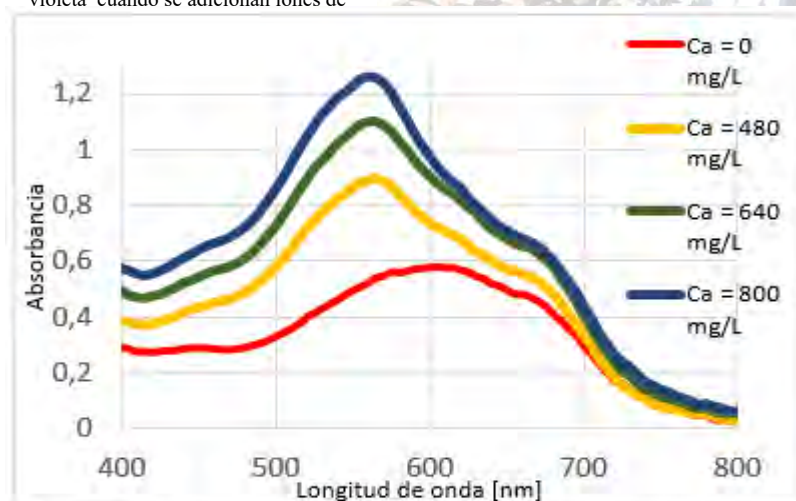


Figura 5. Barridos del espectrofotómetro para diferentes concentraciones de calcio en la disolución de NET.

Resultados y discusión:

Posteriormente, con ayuda de un espectrofotómetro se realizó un barrido de absorbancia a diferentes longitudes de onda dentro del espectro visible para hallar la longitud donde se registrara la mayor absorbancia de las muestras de NET (Negro de Eriocromo T) con iones de calcio. Esto con dos objetivos; el primero poder seleccionar el color complementario del diodo emisor de luz (entre 550 y 650 nm, correspondiente al color amarillo [5]), los máximos estuvieron entre 560 y 565 nm; segundo, verificar la tendencia del sistema al correlacionar la absorbancia del sistema con la concentración de calcio (ver Figura 5).

Se trabajó con disoluciones de distinta concentración de cloruro de calcio, lo importante es que se trabaje con alguna sal, para hacer los experimentos en su forma iónica.

El resultado obtenido es presentado en un intervalo de concentraciones de calcio de 487 a 925 mg/L. Se espera que para concentraciones menores hacia la dilución infinita provoque incertidumbre en las mediciones. El microchip no fue probado en disoluciones menores a las anteriormente mencionadas. Por lo tanto el umbral de medición puede considerarse el valor de inicio obtenido en la experimentación. Ver (Figura 6 y Tabla 1).

R_i [k Ω]	Ca^{2+} [mg/L]	Absorbancia
23	487	0.055
23.4	529	0.065
24.4	578	0.092
26.8	638	0.165
28.28	711	0.217
31.03	925	0.333
R_R	40.00 k Ω	
R_o	20.70 k Ω	

Tabla 1. Valores de resistencias obtenidas para el canal de 2 cm. Valores para realizar la curva de calibración.

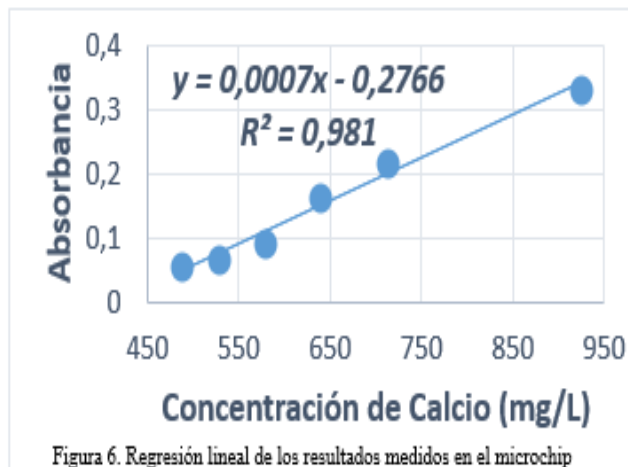


Figura 6. Regresión lineal de los resultados medidos en el microchip

Sin embargo, para mejorar el diseño y funcionamiento del microchip, primero se debe disminuir el volumen total del mismo, ya que el volumen actual es de 300 micro litros. El mini tanque de agitación magnética ocupa alrededor del 90% del volumen de todo el sistema. Este volumen puede ser reducido; incluso, existe la posibilidad de eliminar ese segmento mientras se tenga en cuenta que el usuario deberá mezclar homogéneamente el agua con el indicador.

Por otro lado, el microchip tiene la ventaja de ser flexible con el tipo de indicador y de muestra que se quiera medir, es decir, se puede cambiar el reactivo indicador o la solución a determinar. Sin embargo, los leds deberían ser cambiados al color complementario de la disolución.

Conclusiones

La curva de calibración obtenida tuvo una buena correlación y comportamiento, cabe mencionar que se hizo con calcio y agua desionizada solamente. Los experimentos realizados podrían conllevar con la misma metodología determinar la dureza total del agua, ya que se sabe que el NET reacciona también con los iones de magnesio, que contribuyen en menor medida a la dureza del agua. Con ello puede lograrse el análisis de muestras de agua potable en las que se determine la dureza total, lo cual es de mayor interés.

Dado lo anterior este trabajo puede considerarse el precursor de la determinación de la dureza global del agua. Aunque se haya contemplado en la experimentación solamente al ión calcio, los resultados obtenidos reflejan que la técnica planteada se posiciona como una opción alternativa a las técnicas tradicionales, las cuales generan mayores residuos.

Bibliografía:

- [1] Kemmer N. Frank, McCallion John (Nalco Chemical Company) Manual de agua; Su naturaleza, tratamiento y aplicaciones, tomo I McGraw Hill, 1° edición, 1989, México Capt. 6 (6-1 a 6-6)
- [2] Anaya y Durand, A.; et. al. Cooling water outlet temperature: evaluating the best maximum value. Chemical Engineering. 2012, Sept. 1.
- [3] Baeza, A., Microfotocolorimetría, de la página: <http://microelectrochemalexbaeza.com/videos/>
- [4] Negro de Eriocromo T como indicador para titulaciones de calcio y magnesio. Consultado 25 de marzo de 2016 en: <http://www.escriitoscientificos.es/trab21a40/durezagua/pagina09.htm>.
- [5] Lurie, Ju. Handbook of Analytical Chemistry Mir Publishers, 1ª edición Moscú, Rusia, 1975 Págs. 222, 230
- [6] Saggiomo, V. ; Velders, A.H.; Simple 3D Printed Scaffold-Removal Method for the Fabrication of Intricate Micro fluidic Devices. Advanced Science 2015, 2.
- [7] Strobel, H. A. Instrumentación Química 1ª edición, editorial Limusa, 1968
- [8] Charlot, Gastón Química Analítica General Tomo II 2ª edición, editorial Toray Massonç, 1975

EVALUACIÓN DEL EFECTO ELECTRÓNICO DE DIVERSOS SUSTITUYENTES SOBRE LA RESPUESTA FLUORESCENTE DE IMIDAZO[1,2-*A*] AZINAS DERIVADAS DE INTERÉS BIOLÓGICO

Zulin Mayrelin Ramos Pérez, M en C Miguel Guerrero González, M en C Jesús Cruz Noli, Dra. María Elena Campos Aldrete.*

Departamento de Química Orgánica, Escuela Nacional de Ciencias Biológicas - Instituto Politécnico Nacional

mayrelinmk@hotmail.com, mguerg2012@hotmail.com, 8mecas@gmail.com

Resumen Se presenta el estudio del efecto batocromico e ipsocromico de diferentes grupos moduladores sobre su respuesta fluorescente de moléculas con el núcleo 2-fenilimidazo[1,2-*a*]azinas, diseñadas con grupos de acción específica, encontrando una importante respuesta de emisión. Destaca una mayor Fluorescencia de las imidazo[1,2-*a*]pirimidina. En general los grupos electro donadores en el arilo generan una λ_{max} de excitación a longitudes más largas, Mientras que los desactivantes en el núcleo pueden eliminar la respuesta fluorescente.

Introducción

Imidazo[1,2-*a*]azinas son moléculas sumamente interesantes desde el punto farmacológico, aunque también son bien conocidas por la propiedad de presentar efecto fluorescente. Se consideran estos núcleos como base para el diseño de agentes fluorescentes con muchas aplicaciones como: agentes de contraste, biosensores, biomarcadores u OLED's solo por mencionar algunas^{1,2}.

La propiedad fluorescente de este tipo de moléculas se debe principalmente a su naturaleza policíclica, nitrogenado y de conformación plano. Por lo que el estudio del efecto de diferentes grupos funcionales en este tipo de sistema lo convierte en un punto importante para el diseño de moléculas con potencial aplicación.

Metodología

El núcleo de imidazo[1,2-*a*]azinas se construyó a partir de la reacción de alfa-alocarbonilos sustituidos con 2-amino piridina o 2-amino pirimidina, respectivamente de acuerdo a la síntesis de Chichibabin, Asimismo la aplicación de SEAr permitió generar los sintones requeridos y quimio-modulación del efecto inductivo, la inclusión de cada sustituyente se puede realizar por medio de reacciones de nitración, nitrosación, formilación y reducción de estos grupos para obtener derivados.³ Estas sustituciones se realizaron para obtener grupos con efecto electro donador o electroatracto; debido a la naturaleza de ambos núcleos es importante determinar el grado de fluorescencia. y absorbancia ultravioleta por medio de la utilización de un espectrofotómetro de luz ultravioleta-visible.

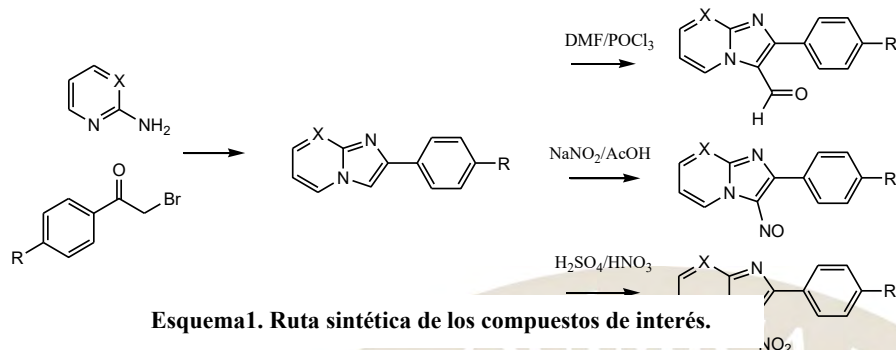
El análisis de emisión se determinó inicialmente a partir del estudio de la serie de espectros de absorción en la región ultravioleta, empleando un equipo Varian Cary 50, a través de toda la región que comprende el ultravioleta (200-800 nm). Para lo cual, los compuestos se prepararon diluciones entre 0,04 y 0,006 $\mu\text{g/mL}$ en MeOH HPLC y encontrando la dilución correcta para obtener un % de absorbancia entre 0.6 y 1.3.

Una vez terminado establecida la longitud máxima de absorción, se estableció este parámetro como la energía de excitación para el estudio de fluorescencia, el cual se realizó en el Fluorómetro Perkin Elmer luminiscence spectrometrer LS 30. La longitud de onda a la cual emite radiación dicha molécula, se estableció al correr un barrido (entre los 200 y 800 nm) utilizando concentraciones entre los 0,4 y $5,7 \times 10^{-02} \mu\text{g/mL}$; destacando que esta concentración es 100 veces menos a la utilizada para obtener los espectros de absorbancia en ultravioleta.

El análisis final de esta etapa consiste en lograr una correlación entre la longitud de onda de excitación y de emisión con respecto a los diferentes sustituyentes utilizados.

Resultados

R= -CH₃, -OCH₃, -NO₂, -Cl, -F
 Piridinas X= CH ; 1-10 y Pirimidinas X = N; (11-17)



Esquema1. Ruta sintética de los compuestos de interés.

Tabla 1. Respuesta fluorescente de imidazo[1,2-*a*]azinas derivadas con diferentes efectos electrónicos

Compuesto	R ₁	R ₂	EXITACIÓN λ _{max} (nm)	EMISIÓN λ _{max} (nm)
C1	H	H	201	408
C2	Me	H	204	360
C3	OMe	H	240	352
C4	NO ₂	H	225	318
C5	Me	CHO	220	308
C6	H	NO ₂	243	360
C7	OMe	NO	203	304
C8	Cl	NO	244	380
C9	F	NO	201	304
C10	NO ₂	NO	224	300
C11	H	H	202	382
C12	OMe	H	237	418
C13	Cl	H	204	422
C14	Cl	CHO	240	420
C15	Ph	CHO	201	306
C16	OMe	CHO	201	303
C17	NO ₂	CHO	201	312

Discusión

Los sistemas de 2-fenilimidazo[1,2-*a*]piridina y pirimidina son sistemas que tienen fluorescencia debido a la conjugación y planaridad de estos, pero al ser sustituidas se ejerce un efecto electrónico que determina su perfil espectrofotométrico y ha sido caracterizado por sus parámetros de absorbancia y emisión. Permitiendo caracterizar el efecto de los diferentes sustituyentes para el diseño de futuros agentes fluorescentes. El estudio realizado permitió encontrar que grupos fuertemente activantes en posición 4 del fenilo, como el metóxido, hacen que los valores de λ_{max} de absorbancia se desplazaron a longitudes de onda más largas que grupos menos activantes como los halógenos o metilo. Mientras que grupos desactivantes como el NO₂ desplazaron el parámetro hacia longitudes de onda más largas que el grupo metóxido. Pero en mayor proporción que los halogenuros y el metilo, debido al aumento en la conjugación del sistema.

Ahora bien, al realizar sustituciones en la posición 3- del núcleo de imidazo[1,2-*a*]azina con grupos electroattractores como nitro, nitroso y aldehído, observamos que en algunos casos la λ_{max} de excitación del sistema, se presenta en longitudes de onda más corta que sus similares sin sustituir, lo cual es claramente explicado debido al incremento en la conjugación. Cabe señalar

que los nitroso derivados en general ejercen una mayor polarización de la molécula, lo cual es expresado en su respuesta fluorescente.

De forma particular las 2-aril-3-nitroimidazo[1,2-*a*]piridinas (4'-Me, 4'-OMe y 4'-H) no mostraron una respuesta fluorescente, lo cual es corroborado con lo establecido en la literatura.⁴

En el caso de la λ_{\max} de fluorescencia el efecto de los grupos electroattractores se destaca al desplazar a longitudes de onda más corta debido a su efecto desactivante.

Conclusión

Se sintetizaron compuestos de interés farmacológico con respuesta fluorescente cuya longitud de emisión se aprecia en un rango de 300 a 420 nm. Estableciendo que el sistema imidazo[1,2-*a*]pirimidina exhibe una respuesta fluorescente a longitudes más largas con respecto al sistema imidazo[1,2-*a*]piridina.

Todos los compuestos evaluados muestran un efecto batocrómico independientemente del efecto electrodonador o electrotractor de los sustituyentes contenidos, lo cual se explica por el incremento de la conjugación.

Donde se destaca que los grupos electro donadores generan una longitud de onda máxima a longitudes más largas en la mayoría de los casos.

Particularmente el grupo metóxilo genera un mayor desplazamiento en la respuesta fluorescente en comparación con los grupos metilo y halógenos (Cl, F).

- 1 Firmansyah D., Banasiewicz M, Deperasińska I, Makarewicz A, Kozankiewicz B. Gryko T, 2014, Vertically π -Expanded Imidazo[1,2-*a*] pyridine: The Missing Link of the Puzzle. *Chemistry – An Asian Journal*, 9:483–2493
- 2 Alzate, Diego M.; Rodríguez, Ricaurte; Sierra, César A., 2010, Rendimiento cuántico de fluorescencia en sistemas fenilvinilideno, *Revista Colombiana de Química*, 39:309-319
- 3 Lombardino G. 1965, Preparation and New Reactions of Imidazo[1,2-*a*]pyridines. *Journal Organic Chemistry*, 7: 2403-2407.
- 4 Velázquez-Olvera S, Héctor Salgado-Zamora H, Velázquez-Ponce M, Campos-Aldrete Ma E, Reyes-Arellano A y Pérez-González C., 2012, Fluorescence property of 3-hydroxymethyl imidazo[1,2-*a*] pyridine and pyrimidines derivatives. *Chemistry Central Journal*, 6:83, 3.28.

CUANTIFICACIÓN DE ÁCIDO SALICÍLICO LIBRE EN SUBSALICILATO DE BISMUTO POR ELECTROFORESIS CAPILAR

Elizabeth Montserrat Zárate Naranjo y Alma Luisa Revilla Vázquez*

UNAM, FES-Cuautitlán, Universidad Nacional Autónoma de México, Laboratorio de Desarrollo de Métodos Analíticos. Avenida 1º de Mayo, S/N, Cuautitlán Izcalli, 54740, Edo México, Tel: 56232003.

Correo: zarate.naranjo.e.m.@gmail.com, almarv@unam.mx

RESUMEN

En el presente trabajo se implementa el método analítico por electroforesis capilar (EC) para la cuantificación de ácido salicílico libre en subsalicilato de bismuto (materia prima) con el fin de proponer una metodología alternativa a la reportada en la Farmacopea de los Estados Unidos Mexicanos, 11ª edición, que reporta dicha cuantificación por cromatografía de líquidos de alta resolución (CLAR). Se establecieron las condiciones electroforéticas óptimas de trabajo, mediante la evaluación estadística de los resultados en cuanto a área del pico y tiempo de migración, encontrándose que se obtienen mejores resultados en las curvas de calibración empleando un estándar interno.

INTRODUCCIÓN

La Farmacopea de los Estados Unidos Mexicanos (FEUM) es el documento expedido por la Secretaría de Salud que consigna los métodos generales de análisis y los requisitos sobre identidad, pureza y calidad de los fármacos, aditivos, medicamentos, productos biológicos y biotecnológicos. Dichos métodos analíticos oficiales tienen el objetivo de ayudar a los laboratorios de calidad a cumplir con las normativas vigentes. Algunas veces para la medición de un analito en un tipo específico de muestra, existen varios métodos analíticos disponibles.

Es importante que el laboratorio usuario de la metodología evalúe los diferentes métodos y seleccione aquel que mejor se adecue a sus necesidades y recursos. En la Farmacopea de los Estados Unidos Mexicanos, 11ª edición (pp. 862,863, Fármacos), la cuantificación de ácido salicílico libre en muestras de subsalicilato de bismuto se reporta solamente por cromatografía de líquidos de alta resolución. El objetivo de éste trabajo fue evaluar la factibilidad de proponer un método por Electroforesis Capilar de Zona, para que una vez validado se proponga a la FEUM para que sea incluido en la siguiente edición como un método alternativo al ya publicado.

La electroforesis capilar es una técnica relativamente nueva de separación y análisis de compuestos químicos. Durante los últimos años se ha podido observar una mayor aceptación y uso de dicha técnica que se ve reflejada en el número de artículos publicados.

La EC es una técnica muy útil y beneficiosa para varios tipos de analitos y matrices debido a sus propiedades. Dicha técnica tiene ventajas muy marcadas con respecto a otras técnicas competitivas como la de CLAR. Algunas de las ventajas de la EC son:

- ✓ Alta eficiencia de separación
- ✓ Alta selectividad
- ✓ Tiempos de análisis cortos
- ✓ Simple y fácil automatización
- ✓ Bajo consume de disolventes
- ✓ Requiere pequeñas cantidades de muestra
- ✓ Bajo coste de mantenimiento.

OBJETIVO GENERAL

Desarrollar y validar un método analítico para cuantificar ácido salicílico libre en subsalicilato de bismuto por la técnica de electroforesis capilar a fin de proponer una metodología alternativa a la reportada en la Farmacopea de los Estados Unidos Mexicanos, 11ª edición.

∇ Objetivos Específicos

- 1) Seleccionar las condiciones óptimas que permitan la determinación de subsalicilato de bismuto (materia prima) empleando la técnica de electroforesis capilar y que sea confiable.
- 2) Demostrar la aplicabilidad del método alternativo, cuantificando la cantidad de ácido salicílico libre en una muestra real por ambos métodos y comparando los resultados.

RESULTADOS

➤ Método de separación y detección

Para la adecuada elección del modo electroforético se tiene que tener en cuenta las propiedades fisicoquímicas del analito (ácido salicílico). La propiedad más importante en este caso es su pK_a , esto indica que, a pH por arriba de éste, el analito se encontrará cargado negativamente (anión), por tanto, el mecanismo de separación se basará en las diferencias en la relación carga/masa, mismas que corresponden al modo electroforético de zona (ECZ). Dada la estructura molecular que presenta el ácido salicílico, el modo de detección será basado en una técnica óptica utilizando la absorbancia de la luz para detectar la presencia del analito en la muestra a medida que pasa por la ventana de detección, detector de arreglo de diodos (DAD).

➤ Longitud de absorción

Se realizó un barrido de la solución estándar de ácido salicílico (*solución stock*) a una concentración de 0.2 mg/mL para determinar la longitud a la cual se trabajará, la cual resultó ser de 205 nm ya que a esta longitud de onda presenta la máxima absorción del analito.

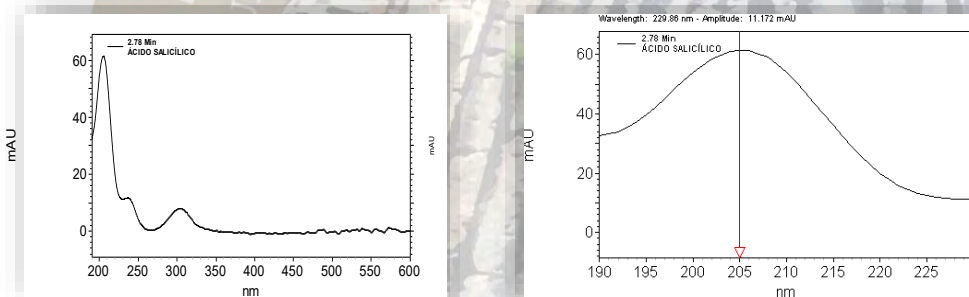
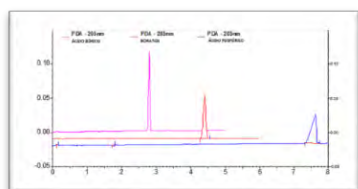


Figura 1. Barrido de la solución stock 0.2 mg/mL.

➤ Selección del capilar



Los capilares para el análisis en EC son de teflón, pyrex o de sílice fundida, siendo los últimos los más utilizados. El manejo de un capilar de sílice fundida es fácil y en la ventana de detección es transparente a la radiación por encima de los 190 nm cuando se lleva la detección en el propio capilar. Por lo tanto se seleccionó como capilar el de sílice fundida, de 50 μ m de diámetro interno (para evitar problemas de calentamiento) y una longitud total de 40 cm para no alargar los tiempos de migración. Selección del electrolito soporte

Figura 2. Electroferograma de Ácido salicílico [0.2mM], empleando diferentes electrolitos soportes a

50 mM y pH 9.20.

➤ **Estudio de la influencia del pH del búfer**

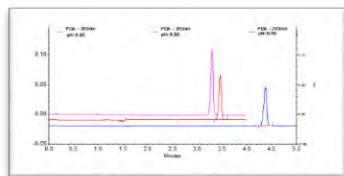


Figura 3. Electroferograma de Ácido salicílico [0.2mM] variando el pH del medio, empleando como búfer ácido bórico 50 mM.

➤ **Estudio de la influencia de la concentración del búfer**

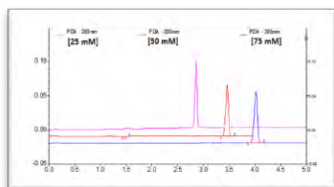


figura 4. Electroferograma de Ácido salicílico [0.2mM] variando la concentración del electrolito soporte, empleando como búfer ácido bórico pH 9.20.

➤ **Selección de estándar interno**

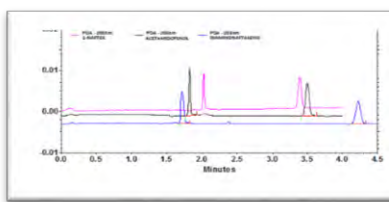


Figura 5. Electroferograma de Ácido salicílico [0.04mM] con diferentes estándares internos (1-Naftol, Acetaminofenol y Diaminonaftaleno).

➤ **Condiciones óptimas del método**

Durante el desarrollo del método se evaluaron y establecieron diferentes parámetros instrumentales (polaridad de la fuente, voltaje aplicado, temperatura, diámetro y largo del capilar) así como parámetros relacionados con el electrolito soporte (composición, pH y concentración), ya que en conjunto determinan el tiempo de migración del analito, así como la confiabilidad de los resultados. Las condiciones óptimas son: Ácido bórico 50 mM a pH 9.20 como electrolito soporte, inyección hidrodinámica (5 s a 0.5 psi), voltaje de separación a 25 kV, temperatura del capilar y de las muestras 20°C, detección UV a 205 nm, longitud total del capilar de 40 cm, longitud efectiva del capilar 29.5 cm y 50 µm de diámetro, lavado entre corridas 1.5 min con búfer. Posteriormente se realizaron curvas de calibración por patrón externo y patrón interno, siendo esta última la que obtuvo mejores resultados. Se empleó 1-Naftol como estándar interno para la cuantificación, a fin de minimizar cualquier error relacionado con la inyección de la muestra. Bajo estas condiciones el tiempo de migración del ácido salicílico es de 3.4 min y la curva de calibración presenta una tendencia lineal en el intervalo de 0.01- 0.06 mg/mL, con una $r^2=0,999$ y la ecuación de la curva que describe su tendencia lineal es $y= 28.32x - 0.0056$.

Cantidad de materia prima (mg)	Aforo de la muestra (mL)	Método de cuantificación	Porcentaje de Ácido salicílico libre
260.80	50	CLAR	0.0177%
105.9	20	ECZ	0.0170%

CONCLUSIONES

Al obtener porcentajes similares y que estos cumplen con los criterios de aceptación de nuestra materia prima, podemos considerar que el método desarrollado por ECZ permite una adecuada cuantificación de Ácido Salicílico libre en Subsalicilato

de bismuto y que las condiciones electroforéticas establecidas son adecuadas para continuar con la validación del método analítico para comprobar que dicho método es confiable.

REFERENCIAS

Farmacopea de los Estados Unidos Mexicanos (11 ed.). (2014).

Los autores agradecen el apoyo a la UNAM DGAPA del proyecto PAPIME205416



QUÍMICA BIOINORGÁNICA (QBIN)

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE COMPUESTOS DE COORDINACIÓN DE CU(II) Y CO(II)

con ligantes tipo salen y salpen con posible actividad biológica.

Ortega Rosales Said Yemille y Sánchez Nery Adriana Pamela.

Universidad Nacional Autónoma de México

Facultad de Química

said.orosales@gmail.com

✓ Resumen

Se realizó la síntesis y caracterización de ligantes tipo salen y salpen así como de sus compuestos de coordinación con Cu(II) y con Co(II). Se realizó un estudio de la correlación estructural entre las propiedades electrónicas de los compuestos de coordinación y el tipo de sustituyente presente en la molécula así como de la longitud de la cadena diimina. La naturaleza electroattractora o electrodonadora del sustituyente tiene un efecto en las propiedades y reactividad de los compuestos.

✓ Introducción

En el área de la química de coordinación resultan de gran interés los compuestos formados por metales de transición y ligantes conocidos como bases de Schiff, los cuales son sintetizados por la condensación de un aldehído con una amina primaria. Los compuestos de coordinación de bases de Schiff con cobre son muy versátiles y poseen una amplia variedad de aplicaciones, desde la industria de la comida, de los colorantes, la agroquímica, en química analítica, catálisis asimétrica, presentan actividad fungicida, y en sistemas biológicos.

Los compuestos de coordinación de las bases de Schiff son considerados modelos estereoquímicos muy importantes debido a que su preparación resulta relativamente sencilla y poseen una gran variedad estructural. Al elegir los precursores de amina y de aldehído para la preparación de las bases de Schiff, es posible regular las propiedades estéricas y electrónicas de los ligantes, con lo cual, parámetros dependientes de efectos electrónicos, como el potencial de media onda del compuesto de coordinación, se ve afectado, modificando así su reactividad y por lo tanto la actividad catalítica que presentan.

Dentro de todas las aplicaciones que las bases de Schiff y sus compuestos metálicos presentan, su actividad biológica presenta un panorama prometedor, ya que se ha encontrado que dichos compuestos tienen actividad frente a distintas líneas tumorales, como lo son los compuestos de hierro (III) y manganeso (II) y cobre(II), induciendo apoptosis de forma selectiva en células humanas. De entre los metales de transición, el cobre presenta un papel muy importante en los sistemas vivos, está presente en múltiples procesos y es fácilmente regulado dentro del cuerpo por mecanismos homeostáticos. Además, se ha encontrado que sus compuestos de coordinación presentan actividades tanto en ensayos *in vitro* como *in vivo*, lo cual ha generado que crezca el interés en sus compuestos de coordinación con bases de Schiff como potenciales drogas para el tratamiento de distintas enfermedades.

✓ Metodología y materiales

La síntesis de los ligantes tipo salen se realizó a partir de la condensación entre la etilendiamina y el derivado de salicilaldehído correspondiente, en el cual varían los sustituyentes en la posición 5 y 5' del anillo aromático, los cuales fueron -OH, -CH₃, -OCH₃ y -NO₂ y -H. Se pusieron a reaccionar 2 equivalentes del aldehído por cada equivalente de la etilendiamina. El aldehído se disuelve en acetonitrilo y se le añade poco a poco la etilendiamina, en el caso de los ligantes tipo salen, y la 1,3-propilendiamina para los ligantes tipo salpen. Posteriormente se deja en agitación por 5 minutos hasta la obtención de un precipitado de color amarillo en todos los casos. Se realizan lavados con acetonitrilo y recristalización en metanol para los ligantes salen y recristalización en éter de petróleo para los ligantes tipo salpen.

La síntesis de los compuestos de coordinación se llevó a cabo utilizando los 10 ligantes salen y salpen sintetizados y acetato de cobre (II), para los compuestos de cobre, y acetato de cobalto (II), para los compuestos de cobalto. Se disolvió un equivalente de acetato del metal en metanol caliente y posteriormente se disolvió un equivalente del ligante en cloroformo y se adicionó gota a gota a la disolución de cada metal. Los ligantes NO₂Salen y NO₂Salpen fueron disueltos en DMF y agregados lentamente a la disolución de cobre (II). En todos los casos se mantuvo agitación durante la adición del ligante y

durante 10 minutos después de terminada la adición. Posteriormente se evaporó el exceso de disolvente de la mezcla de reacción.

La caracterización que se llevó a cabo para los ligantes fue: espectroscopía de infrarrojo, espectroscopía de UV-VIS, espectroscopía de RMN y análisis elemental, espectrometría de masas, y voltamperometría cíclica. Para los compuestos de coordinación se realizaron los mismos experimentos, con excepción de la espectroscopía de RMN. Adicionalmente, a estos compuestos se les realizaron pruebas de conductividad, susceptibilidad magnética, espectroscopía de UV-VIS en sólido y espectroscopía de resonancia paramagnética electrónica (EPR).

Los experimentos fueron realizados bajo condiciones ambientales de presión y temperatura ($T=25^{\circ}\text{C}$ y $P=1\text{ atm}$). Los aldehídos; 2-hidroxi-5-metoxibenzaldehído, 2-hidroxi-5-metilbenzaldehído, 2-hidroxi-5-nitrobenzaldehído, 2-hidroxi-5-clorobenzaldehído y el salicilaldehído fueron adquiridos en Sigma Aldrich. La 1,3-propilendiamina fue adquirida en Fluka Chemicals y la etilendiamina en Merck. Los disolventes fueron adquiridos en Distribuidora Química Alvi. El acetato de cobre hidratado así como el acetato de cobalto fueron adquiridos en Sigma Aldrich. La espectroscopía de IR se realizó utilizando un equipo de IR Nicolet AVATAR 320 FT-IR para obtener los espectros en un intervalo de $4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$. Se utilizó bromuro de potasio grado espectroscópico para la preparación de las pastillas. Para la obtención de los espectros de UV-VIS en disolución se utilizó un espectrofotómetro Thermo Scientific GENESYS™ 10s-UV-Vis con un arreglo de diodos en un intervalo de 250 nm a 800 nm. La temperatura se estableció en 25°C utilizando un accesorio Peltier (Air-Cooled) para GENESYS™ 10S. Los análisis elementales de tanto los ligantes como los compuestos de coordinación fueron realizados por la Unidad de Servicios de Apoyo a la Investigación (USAI). Se utilizó un Analizador Elemental Perkin Elmer 2400 para determinar C,H,N y S. Los espectros de resonancia magnética nuclear (RMN) de ^1H y ^{13}C , COSY y HSQC para los 10 ligantes fueron realizados por la Unidad de Servicios de Apoyo a la Investigación (USAI) colectados por un VARIAN VNMRS 400 MHZ. Para la espectrometría de masas se utilizó un espectrómetro de masas marca Thermo, modelo DFS con entrada para sonda modelo TRACE GC Ultra. Las mediciones de conductividad de los compuestos de coordinación se realizaron utilizando un conductímetro JENWAY 4330 Conductivity and pH meter. El equipo fue calibrado utilizando disoluciones de KCl en concentraciones 1.0, 0.1 y 0.01 molL^{-1} . Las mediciones de la susceptibilidad magnética se realizaron en una balanza magnética marca Sherwood Scientific Cambirige UK con una constante de balanza $C=0.9980$. Para la obtención de los voltamperogramas se utiliza un equipo Biologic SP-50, se usa hexafluorofosfato de tetrabutilamonio marca Aldrich como electrolito soporte. El electrolito soporte es recrystalizado en acetonitrilo y se emplea en una concentración de 10^{-3} molL^{-1} . Se utiliza ferroceno marca Aldrich para como referencia de los voltamperogramas.

✓ Resultados

Se presentan a continuación algunos gráficos de los resultados obtenidos en este trabajo.

Utilizando las técnicas espectroscópicas de caracterización como RMN es posible comprobar que se han obtenido los compuestos esperados. Se presenta el espectro de CuMeSalen en donde se pueden apreciar las señales esperadas para los distintos protones presentes en la molécula.

Figura 1: Espectro de RMN de CuMeSalen obtenido en cloroformo deuterado.

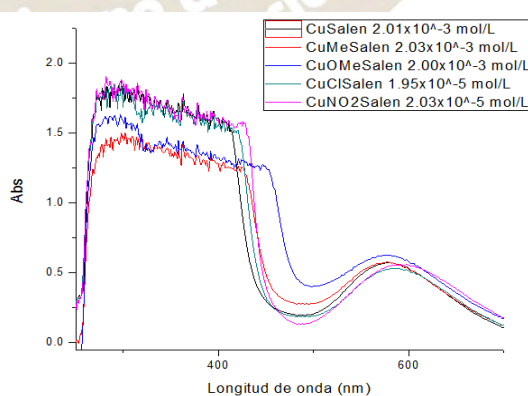
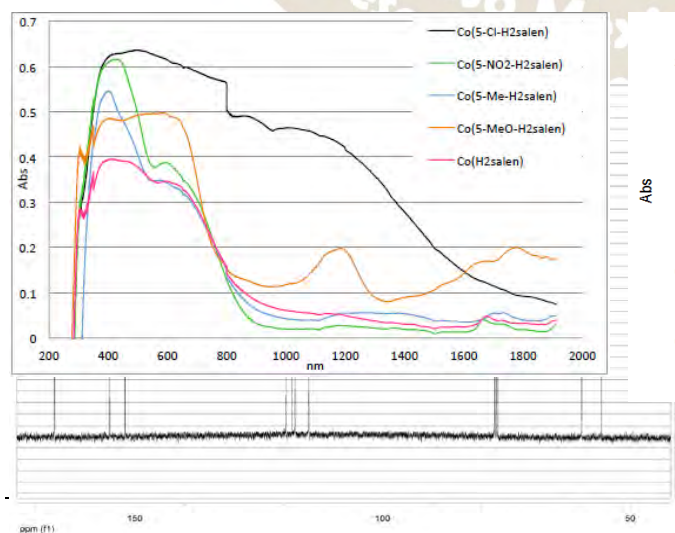


Figura 2:
Espectro UV en
sólido de los
compuestos Co-
5X-Salen

Figura 3:
Espectro UV en
disolución de
transiciones d-d
de Cu-5X-Salen

Tanto en los
compuestos
de cobre
como en los de
cobalto la modifi-
cación de la cadena

diimina provocó un cambio en la geometría de las molécula lo cuál se puede apreciar en la posición y la cantidad de bandas de UV que aparecen.

De los resultados obtenidos del estudio por voltamperometría cíclica de los compuestos de Co(II) y Cu(II) se pudo observar que la presencia de grupos electroattractores en el ligante genera que el compuesto sea un mejor oxidante, mostrando picos catódicos a potenciales mayores con respecto a aquellos compuestos con ligantes con sustituyentes electroattractores. Esto es debido a que al estar desprovisto de densidad electrónica el centro metálico puede aceptar más fácilmente un electrón adicional, reduciéndose más fácilmente.

Figura 4: Voltamperograma de CuSalpen en DMSO obtenidos a distintas velocidades.

✓ Conclusiones

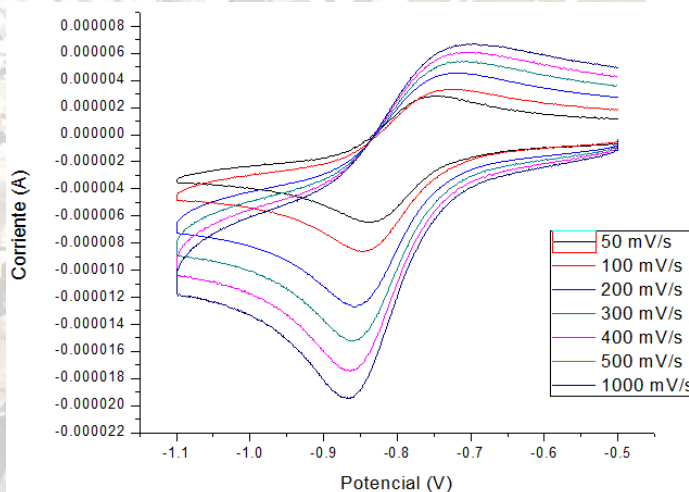
Se logró la síntesis de los ligantes tipo salen y salpen y de sus compuestos de coordinación con cobre (II) y cobalto (II).

La modificación en la longitud de la cadena diimina provoca modificaciones en la geometría de los compuestos. En los compuestos con una cadena más corta, tipo salen, se tiene una geometría cuadrada plana en los compuestos de cobre y una geometría octaédrica en los de cobalto, mientras que, al tener una cadena más larga, los compuestos con ligantes tipo salpen presentan una geometría tetraédrica distorsionada para ambos metales.

Los sustituyentes electroattractores provocan que los compuestos sean mejores oxidantes, mientras que los sustituyentes electrodonadores generan que los sean mejores reductores.

✓ Bibliografía:

J.S. Casas, M. Virtudes, Moreno, A. Sánchez, J. "Química Bioinorgánica". España. Editorial Síntesis. 160. W. A. Zoubi (2013). "Biological Activities of and their complexes: A review of recent Works". *Journal of ORganic Chemistry*, 3, 73-95. K.I. Ansari, Grant, S.S. Mandal (2011). "Fe(III)-Salen and Complexes Induce Caspase Activation and Human Cells". *Journal of Biomolecular* 35.



Sordo. (2002). P.p. 13-46,137- Schiff Bases International S. KAsiri, J. D. Salphen Apoptosis in Screening,26-

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE COMPUESTOS DE COORDINACIÓN DE COBRE(II) CON DIIMINAS AROMÁTICAS (CASIOPEÍNAS®) CON POSIBLE ACTIVIDAD ANTITUMORAL

Autores: **Godínez Loyola Yokari**¹, Ruiz Azuara Lena.²

^{1,2} 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

El cáncer es una de las principales causas de muerte a nivel mundial. Existen diferentes tipos de tratamientos 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. Los quimioterapéuticos empleados presentan inconvenientes como un alto nivel de 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, lo que podría disminuir considerablemente su toxicidad. Entre los metales empleados, se encuentra el cobre.

Las Casiopeínas® son una familia de compuestos anticancerosos de coordinación cuyo centro metálico es de cobre(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. El mecanismo de acción involucra un intercalamiento de las Casiopeínas® entre las bases del ADN además de la generación de especies reactivas de oxígeno (ERO).

Al estudiar la reactividad de la Casiopeína III-ia con metionina, se observó que había un desplazamiento del ligante acetilacetato de la Cas III-ia por la metionina, obteniéndose así la Cas IV-Met. Debido a la importancia biológica de la metionina en la eliminación de metales, se propuso que la Cas IV-Met podría ser un metabolito de las casiopeínas. El objetivo de este trabajo es sintetizar y caracterizar una serie de casiopeínas con diferentes diiminas sustituidas y metionina y posteriormente, estudiar la actividad de estas casiopeínas frente a una línea tumoral y comparar su actividad con las casiopeínas reportadas con la misma diimina, pero con ligante secundario acetilacetato y glicina.

Los compuestos sintetizados se caracterizaron mediante técnicas. Los espectros de infrarrojo de los compuestos muestran las bandas características de la diimina y la L-coordinadas. El análisis elemental permitió proponer una masa determinación de conductividad eléctrica indicó que los se comportaban como electrolitos 1:1, por lo que en disolución, encuentra como anión. El momento magnético efectivo se encuentra en el intervalo correspondiente a cobre en estado de oxidación 2+. Los compuestos descomponen a temperaturas de entre 156 y 198 °C.

Los espectros de absorción en la región del UV muestran aproximadamente 4 máximos asignados a transiciones de tipo $\pi \rightarrow \pi^*$ presentes en los ligantes diimina, mientras que el visible se observa una sola señal atribuida a transiciones d-d en el centro metálico de cobre. La resonancia paramagnética electrónica de los compuestos mostró acoplamiento hiperfino y superhiperfino; además, esta técnica permitió determinar que la geometría de los compuestos es pirámide de base cuadrada ligeramente distorsionada. También se llevó a cabo la voltamperometría cíclica de los compuestos para obtener su $E_{1/2}$, esto debido a que se ha observado una cierta tendencia entre éste y su actividad¹. Todos los compuestos presentan un $E_{1/2}$ de entre -139 y -289 mV vs Fc^+/Fc en MeOH:H₂O 1:1.

La determinación de la IC_{50} se llevó a cabo en células HeLa, observándose que los compuestos con 1,10-fenantrolina sustituida como ligante primario presentan una IC_{50} menor que el *cis*-platino (por lo que son más activos), sin embargo, los compuestos con 2,2'-bipiridina presentan IC_{50} mayor que *cis*-platino (son menos activos). Al comparar la IC_{50} entre casiopeínas con la misma diimina pero diferente ligante secundario (acetilacetato, glicina o metionina) se observó que las casiopeínas con ligante metionina son más activas que aquellas con glicina; al comparar las casiopeínas con metionina y acetilacetato se observó que sólo las que poseen como diimina fen, 5Me-fen, 4,7-dimetil-fen y 5,6-dimetil-fen son más activas que las correspondientes con acetilacetato. La correlación entre el $E_{1/2}$ y la IC_{50} muestra que compuestos con un menor $E_{1/2}$ poseen una mejor actividad y, por ende, se puede afirmar que *in vitro* la formación de compuestos tipo Cu-L-metionina no se comportan como metabolitos.

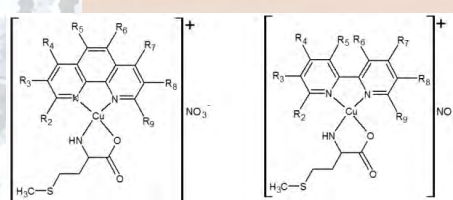


Figura 1. Estructura general de los compuestos sintetizados.

diversas sintetizados metionina molar. La compuestos el nitrato se

1. Bravo G.M.E., García R.J.C., Gracia M.I. and Ruiz A.L., *Antiproliferative activity and QSAR study of copper (II) mixed chelate [Cu(N-(acetylacetonato)]NO₃ and [Cu(N-(glycinato)]NO₃ complexes, (casiopéinas).* Journal of Inorganic Biochemistry. 2009, 103(2), 299-309.

Síntesis y caracterización de compuestos de coordinación de cobre(II) con diiminas aromáticas (Casiopéinas®) con posible actividad antitumoral

Autores: **Godínez Loyola Yokari**¹, Ruiz Azuara Lena.²

^{1,2} 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

Resumen

Debido a la sustitución del ligante secundario acetilacetonato por metionina que presentaron algunas casiopéinas, se pensó en compuestos tipo [Cu(diimina)(met)]⁺ como posibles metabolitos de las casiopéinas. Se llevó a cabo la síntesis y caracterización de diversas casiopéinas con ligante secundario metionina para la evaluación de su actividad biológica. Las casiopéinas sintetizadas resultaron activas, por lo que *in vitro*, éstas no se comportan como metabolitos.

Introducción

El cáncer es un término genérico que designa un conjunto de enfermedades caracterizadas por la división y diseminación incontrolada de las células. Adicionado a esto, algunas células cancerosas pueden desprenderse y moverse a lugares distantes del cuerpo por medio del sistema circulatorio o del sistema linfático y formar nuevos tumores lejos del tumor original, a este proceso se le llama metástasis. El cáncer es una de las principales causas de muerte a nivel mundial. Existen diferentes tipos de tratamientos y entre los más empleados destacan quimioterapia, radioterapia y cirugía. Los quimioterapéuticos empleados presentan inconvenientes como un alto nivel de toxicidad para el organismo y la generación de resistencia, por lo que continúa la búsqueda de nuevas moléculas con mayor eficiencia y menor toxicidad. La química bioinorgánica medicinal busca desarrollar quimioterapéuticos empleando metales. En nuestro grupo de trabajo se emplean metales esenciales, para los cuales el cuerpo tiene un mecanismo homeostático, hecho que podría disminuir considerablemente su toxicidad. Entre los metales empleados, se encuentra el cobre.

Las Casiopéinas® son una familia de compuestos anticancerígenos de coordinación cuyo centro metálico es de cobre(II), con un ligante primario bidentado de tipo diimina (N-N) y ligante secundario que puede ser α -aminoácido (N-O), acetilacetonato o salicilaldehído (O-O). Estudios *in vitro* e *in vivo* han comprobado que las Casiopéinas® poseen actividad citotóxica, genotóxica y antitumoral; cuyo mecanismo de acción involucra un intercalamiento de las Casiopéinas® entre las bases del ADN además de la generación de especies reactivas de oxígeno (ERO).

Al estudiar la reactividad de la Casiopéina III-ia con metionina, se observó que había un desplazamiento del ligante acetilacetonato de la Cas III-ia por la metionina, obteniéndose así la Cas IV-Met. Debido a la importancia biológica de la metionina en la eliminación de metales, se propuso que la Cas IV-Met podría ser un metabolito de las casiopéinas. El objetivo de este trabajo es sintetizar y caracterizar una serie de casiopéinas con diferentes diiminas sustituidas y metionina, así como estudiar la actividad de éstas casiopéinas frente a una línea tumoral HeLa y comparar su actividad con las casiopéinas reportadas con la misma diimina, pero con ligante secundario acetilacetonato y glicina.

Discusión de resultados

Se obtuvieron compuestos de coordinación en estado sólido de coloración azul.

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 L-metionina coordinadas, con ligeros desplazamientos. Es posible observar la banda del estiramiento del enlace O-H aparece en aproximadamente 3420cm⁻¹; esta banda se atribuye a la posible presencia de agua en la estructura de las Las bandas presentes en 3050 y 1500 cm⁻¹ se atribuyen a la presencia de enlaces C=C en la diimina; la banda correspondiente al C=N se oculta debido a que es la señal muy intensa presente en aproximadamente 1623 cm⁻¹ correspondiente a la C=O. Se observan bandas de mediana intensidad correspondientes a las flexiones fuera del plano

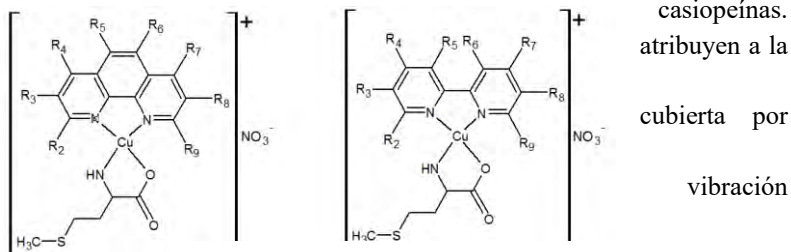


Figura 1. Estructura general de los compuestos sintetizados.

del enlace C-H presente en los anillos aromáticos de la diimina presente en 850 y 720 cm^{-1} . Las bandas atribuidas a la presencia de L-metionina son: la banda presente en aproximadamente 3240 cm^{-1} que se atribuye al enlace N-H, la banda fina e intensa en aproximadamente 1623 cm^{-1} correspondiente al grupo carbonilo C=O, también es posible apreciar una banda débil en aproximadamente 650 cm^{-1} ; la cual corresponde al estiramiento S-CH₃ presente en la metionina. Debido a que los complejos mixtos son de carácter iónico, se observa la presencia de la banda correspondiente a la vibración anión NO₃⁻ libre 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.

Tabla 1. Resumen de resultados de análisis elemental. A.E. calculado, A.E. experimental.

Compuesto	Fórmula	Masa Molar (g/mol)	%C	%N	%H	%S
Cu(fen)(met)	C ₁₇ H ₁₈ N ₄ O ₅ CuS·2H ₂ O	489.99	42.45, 41.16	11.64, 11.31	4.40, 4.55	6.66, 6.75
Cu(4Me-fen)(met)	C ₁₈ H ₂₀ N ₄ O ₅ CuS·3H ₂ O	522.03	41.41, 41.33	10.73, 10.71	5.02, 5.20	6.14, 6.13
Cu(5Me-fen)(met)	C ₁₈ H ₂₀ N ₄ O ₅ CuS·H ₂ O	486.00	44.48, 43.10	11.52, 11.90	4.56, 4.72	6.59, 6.93
Cu(5Cl-fen)(met)	C ₁₇ H ₁₇ N ₄ O ₅ CuS·2H ₂ O	524.43	38.93, 37.97	4.03, 4.11	10.68, 11.03	6.11, 6.49
Cu(5NO₂-fen)(met)	C ₁₇ H ₁₇ N ₅ O ₇ CuS·H ₂ O	516.97	39.49, 39.01	13.54, 13.52	3.70, 3.19	6.20, 5.80
Cu(4,7-difenil-fen)(met)	C ₂₉ H ₂₆ N ₄ O ₅ CuS	606.15	57.46, 56.13	4.32, 4.12	9.24, 9.04	5.28, 5.55
Cu(4,7-dimetil-fen)(met)	C ₁₉ H ₂₂ N ₄ O ₅ CuS	482.01	47.34, 44.49	11.62, 11.64	4.60, 4.26	6.65, 6.76
Cu(5,6-difmetil-fen)(met)	C ₁₉ H ₂₂ N ₄ O ₅ CuS	482.01	47.34, 47.89	4.60, 4.42	11.62, 11.81	6.65, 6.35
Cu(bipy)(met)	C ₁₅ H ₁₈ N ₄ O ₅ CuS·1.5H ₂ O	456.96	39.42, 39.51	12.26, 12.08	4.63, 4.76	7.01, 6.92
Cu(4,4'-dimetil-bipy)(met)	C ₁₇ H ₂₂ N ₄ O ₅ CuS·H ₂ O	476.00	42.89, 43.79	11.77, 12.00	5.08, 5.21	6.73, 7.07

La determinación de conductividad eléctrica se llevó a cabo en disoluciones 1 mmol L⁻¹ del compuesto de coordinación en MeOH a 25 °C, la conductividad obtenida indicó que los compuestos se comportaban como electrolitos 1:1; por lo que en disolución, el nitrato se encuentra como anión y no se encuentra coordinado al centro metálico de cobre.

El momento magnético efectivo se determinó mediante el método de Gouy a una temperatura de 23 °C; el valor del momento magnético se encuentra en el intervalo correspondiente a compuestos con un electrón desapareado, lo cual indica la presencia del cobre en estado de oxidación 2+ con una configuración electrónica d⁹. Los compuestos descomponen a temperaturas de entre 156 y 198 °C.

Los espectros de absorción en la región del UV-Visible en disoluciones acuosas a 25 ° en agua destilada 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 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 L mol⁻¹cm⁻¹. En la región del visible todos los compuestos presentaron un máximo en aproximadamente 600 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 el coeficiente de absorción molar (ϵ) concuerda con la transición de tipo d-d, que la literatura informa debe de encontrarse entre 1 y 10² L mol⁻¹ cm⁻¹.

Los compuestos de coordinación se estudiaron por resonancia paramagnética electrónica en disolución de MeOH 3 mmol L⁻¹ a 77 K. Las líneas hiperfinas son el resultado de la interacción del electrón desapareado del Cu²⁺ (S=1/2) con el espín nuclear del cobre I_{Cu}=3/2, dando como resultado un cuarteto en la región paralela. En todos los complejos se obtuvo

desdoblamiento superhiperfino en la región perpendicular, éste es atribuido al acoplamiento de los dos nitrógenos de la diimina $I_N=1$. Mediante los parámetros obtenidos de EPR, se calculó el valor de A_0 y g_0 , lo cual indicó que la geometría de los compuestos es pirámide de base cuadrada ligeramente distorsionada.

La voltamperometría cíclica se llevó a cabo en disoluciones 0.050 mol L^{-1} de nitrato de potasio y como disolvente una mezcla metanol agua 1:1. La concentración de los compuestos de coordinación es de aproximadamente 0.002 mol L^{-1} . todos los $E_{1/2}$ se referenciarán respecto al par ferrocenio(Fc^+)/ferroceno(Fc). El $E_{1/2}$ de especial interés en la voltamperometría cíclica fue el del par Cu(II)/Cu(I) , ya que es el proceso involucrado en el mecanismo de acción propuesto.

Tabla 2. Resumen de resultados de conductividad eléctrica, susceptibilidad magnética, intervalo de descomposición, espectroscopia de absorción en la región del visible y voltamperometría cíclica.

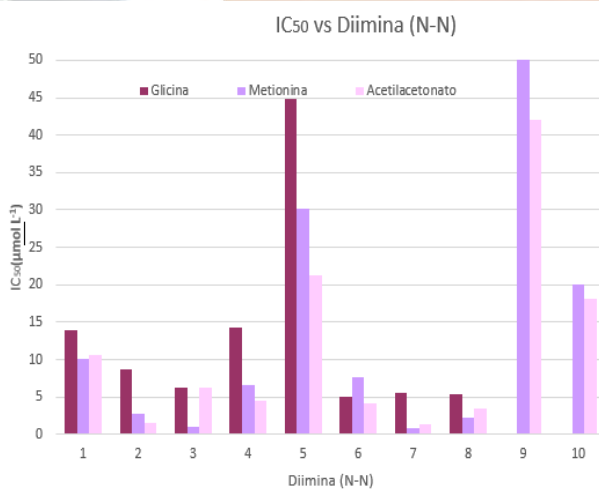
Compuesto	Conductividad ($\text{Ohm}^{-1} \text{cm}^2 \text{mol}^{-1}$)	μ_{eff} (MB)	Intervalo de descomposición ($^{\circ}\text{C}$)	λ_{max} (nm)	ϵ ($\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$)	$E_{1/2}$ (mV)
Cu(fen)(met)	108.0	2.20	160-163	611	60	-166
Cu(4Me-fen)(met)	111.0	2.06	178-180	625	48	-197
Cu(5Me-fen)(met)	91.4	2.06	174-176	653	78	-196
Cu(5Cl-fen)(met)	102.6	2.16	174-176	624	68	-203
Cu(5NO ₂ -fen)(met)	104.8	2.05	156-156	611, 456	113, 111	-213
Cu(4,7-difenil-fen)(met)	95.6	1.54	182-185	604	54	-289
Cu(4,7-dimetil-fen)(met)	109.9	1.99	160-162	621	71	-215
Cu(5,6-difmetil-fen)(met)	90.1	2.04	196-198	615	78	-268
Cu(bipy)(met)	93.1	1.95	156-159	624	71	-141
Cu(4,4'-dimetil-bipy)(met)	90.4	2.01	163-165	627	34	-139

La determinación de la IC_{50} se llevó a cabo en células HeLa y el valor se comparará con el para el *cis*-platino, el cual es el tratamiento de elección para neuroblastomas humanos. Se llevó a cabo una comparación de los valores de IC_{50} obtenidos y informados en la literatura para las casiopéinas con la misma diimina, pero con ligante secundario met,

Todas las casiopéinas sintetizadas con 4,7-difenil-fen) con ligante met son más activas que aquellas con gly. Sin embargo, al llevar a cabo la comparación entre las casiopéinas con acac y met, que poseen como diimina fen, 5Me-fen, 4,7-fen y 5,6-dimetil-fen son más activas que las correspondientes con acac como ligante secundario.

Conclusiones

- Se logró sintetizar y caracterizar diez compuestos de coordinación pertenecientes a la familia de las casiopéinas, los cuales presentan una geometría pirámide de base cuadrada ligeramente distorsionada.
- Los compuestos con 1,10-fenantrolina sustituida como ligante primario presentan una IC_{50} menor que el *cis*-platino, a excepción de $[\text{Cu}(5\text{-NO}_2\text{-1,10-fenantrolina})(\text{met})]\text{NO}_3$ y los compuestos con 2,2'-bipiridina.

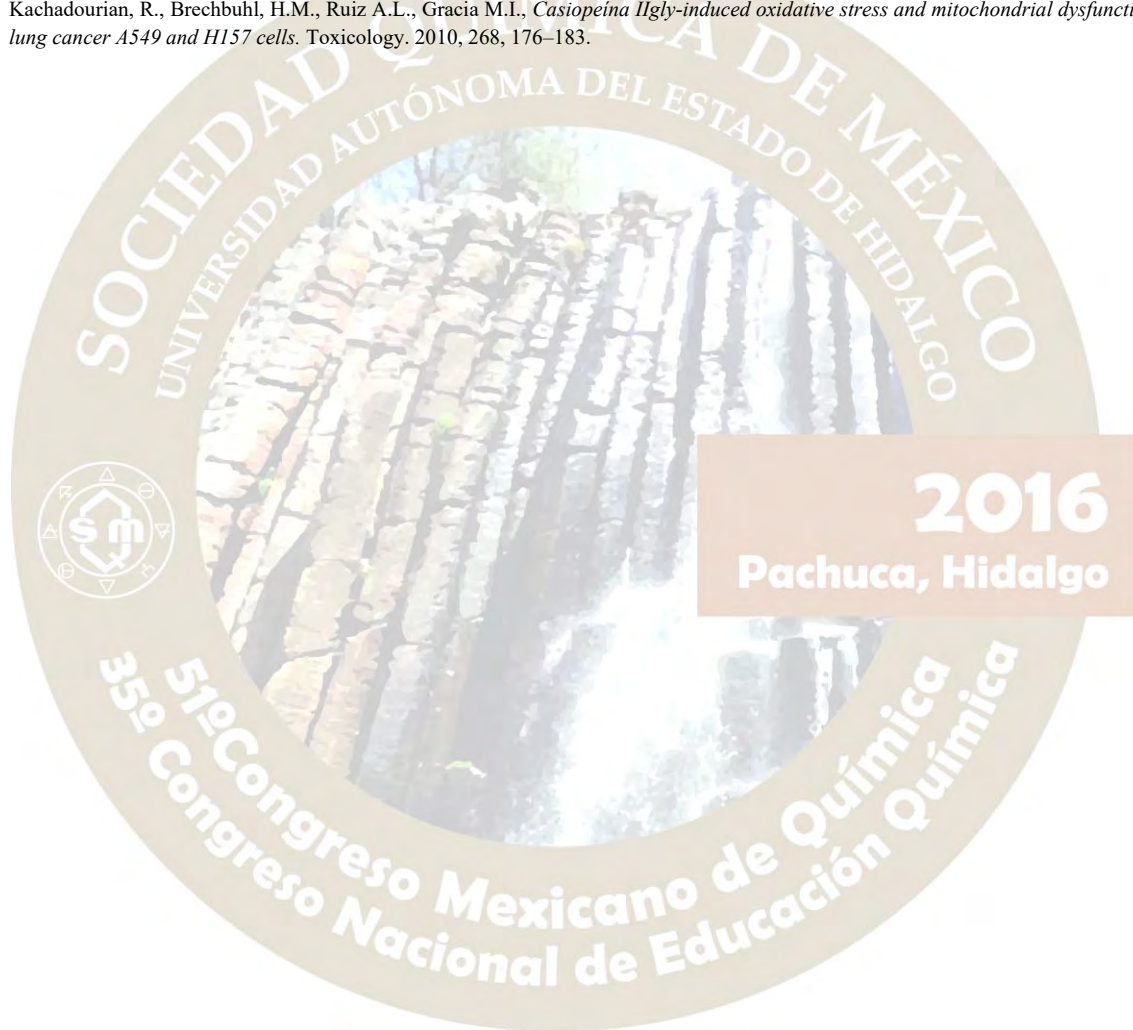


cabo en obtenido primera cabo la con los con la gly y acac. (excepto que , sólo las dimetil-

- ❖ El $E_{1/2}$ se encuentra relacionado con la IC_{50} de los compuestos; sin embargo, no es un factor determinante.
- ❖ *In vitro* la eliminación de las Casiopeínas no se da vía compuestos tipo $[Cu(\text{diimina})(\text{met})]^+$.

Bibliografía

1. Cáncer, Organización Mundial de la Salud. Consultado en: <http://www.who.int/features/qa/15/es/>
2. 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.
3. Angelova, M., Asenova, S., Nedkova, V. y Koleva-Kolarova, R., Copper in the human organism. *Trakia Journal of Science*. 2011, 9(1), 88-98.
4. United States Patent 1992, vol. RE 35,458
5. Tovar T.A., Ruiz R. L., Campero A., Romerosa A., Moreno E.R., Rosales H.M.J. *Structural and reactivity studies on 4,4'-dimethyl-2,2'-bipyridine acetylacetonate copper(II) nitrate (Casiopeína III-ia®) with methionine, by UV-Visible and EPR techniques*. *Journal of Inorganic Biochemistry*. 2004, 98, 1045-1053.
6. García R.J.C., Galindo M.R., Cortés G.F., Ruiz A.L., *Metal-Based Grug-DNA Interactions*. *J. Mex. Chem. Soc.* 2013, 57(3), 245-259.
7. Kachadourian, R., Brechbuhl, H.M., Ruiz A.L., Gracia M.I., *Casiopeína IIgly-induced oxidative stress and mitochondrial dysfunction in human lung cancer A549 and H157 cells*. *Toxicology*. 2010, 268, 176–183.



QUÍMICA DE ALIMENTOS(QALI)

CARACTERIZACIÓN BROMATOLÓGICA Y DETERMINACIÓN DE FACTORES TÓXICOS NATURALES EN SEIS VARIEDADES DE VERDOLAGAS (*PORTULACA OLERACEA* L.) CULTIVADAS CON FINES COMESTIBLES.

Bernardo Lucas Florentino^{1*}, Janet Terron Tizatl¹, Robert Arthur Bye Boettler² y Ciro Eliseo Márquez Herrera³. ¹Depto. de Alimentos y Biotecnología, ²Depto. de Metalurgia de la Facultad de Química y ³Jardín Botánico del Instituto de Biología de la UNAM, Av. Universidad 3000, Cd. Universitaria, C.P. 04510, Cd. de México, MEXICO *berlucas@unam.mx.

Los recursos vegetales han proporcionado alimentos para el hombre y la verdolaga (*Portulaca oleracea*), es el principal quelite de consumo en nuestro país; no obstante, hay poca información del aspecto bromatológico y mucho menos de los factores tóxicos naturales que pueda contener. En el presente trabajo se cuantificaron los macronutrientes en particular la proteína y su disponibilidad *in vitro*, así como los minerales esenciales y además se determinaron los factores tóxicos naturales más comunes, con la finalidad de evaluar la calidad y seguridad alimenticia de este recurso vegetal.

INTRODUCCIÓN

México es un país que alberga los dos problemas de salud más comunes y al mismo tiempo opuestos: la desnutrición y la obesidad. Una alimentación equilibrada nutricionalmente, es la base para la supervivencia, la salud y el crecimiento del ser humano. Los alimentos de origen animal son de un gran valor nutricional; sin embargo, son de difícil acceso para gran parte de la población, a comparación de los alimentos de origen vegetal los cuales son de gran importancia por su disponibilidad y bajo precio. La mayor desventaja de estos últimos, es que las plantas llegan a acumular distintos metabolitos secundarios principalmente para defenderse de sus depredadores naturales, conocidos como factores tóxicos naturales que son dañinos para el género humano al ser ingeridos [1, 2]. México es un país con alta diversidad vegetal, es uno de los centros de origen de la agricultura y de domesticación de numerosas plantas, un claro ejemplo son los quelites; como la verdolaga, que por su alto contenido en vitaminas y minerales, así como su significativa concentración en proteína y fibra, constituyen un valioso complemento en la alimentación de la población rural. Es una planta que tiene mucho potencial y se utiliza en las zonas rurales para combatir el problema de desnutrición, pero también se utiliza en la dieta de las personas con obesidad por su alto contenido de fibra, además de los múltiples beneficios que se le han atribuido en la prevención y tratamiento de enfermedades crónicas como diabetes, cáncer o enfermedades cardíacas, sin dejar de lado los metabolitos secundarios que contiene [3].

Desafortunadamente se tiene relativamente poca información de la composición química de estos recursos vegetales, en particular de los factores tóxicos naturales que pueda contener, por lo cual el presente estudio tiene la intención de la caracterización bromatológica y la determinación de los factores tóxicos naturales más comunes en alimentos de origen vegetal en seis variedades de verdolagas, con la finalidad de evaluar su calidad y seguridad alimenticia.

MATERIALES Y MÉTODOS

Con la colaboración del Dr. Robert Bye del Instituto de Biología de la UNAM, quien es experto en alimentos no convencionales y particularmente en quelites, se obtuvieron las variedades de verdolagas cultivadas y recolectadas en la Universidad Autónoma de Chapingo, las cuales se proporcionaron en forma fresca e inmediatamente se realizó un secado controlado a 55 ± 2 °C por 48 horas aproximadamente, hasta peso constante en balanza granataria (± 0.1 g) y después se molieron en un molino de laboratorio hasta un tamaño de partícula de 0.5 mm de diámetro. Contando con las respectivas harinas de las verdolagas, se realizó el análisis proximal de acuerdo al esquema Weende, de acuerdo a los métodos establecidos por la AOAC con ligeras modificaciones [4], además, se realizó la complementación bromatológica que incluyó la digestibilidad proteica *in vitro* [4], así como la determinación de minerales mediante espectroscopía de emisión atómica, ésta última realizada por el Dr. Ciro Márquez. Referente a la toxicología analítica, se determinaron los siguientes factores tóxicos: inhibidores de tripsina [5], oxalatos [4], fitatos [6], saponinas [7] y nitratos [8].

Con los resultados obtenidos en las variedades de verdolagas, se realizó el análisis estadístico que consistió en el análisis de varianza acoplado a la prueba de rango múltiple (Duncan), para discriminar si hay diferencia significativa estadística entre las variedades de verdolagas en los parámetros por analizar, con el apoyo del software Statgraphics ver 5.1 [9].

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

El análisis proximal se presenta en la **Tabla 1**, donde se observa que las seis variedades de verdolagas muestran una significativa concentración de los macronutrientes es particular de proteína y minerales lo cual es un buen perfil de nutrimentos para un alimento de origen vegetal. Los resultados de la **Tabla 1** se realizaron en las muestras en forma de harina, encontrándose que el mayor macronutriente son los hidratos de carbono digeribles los cuales se obtuvieron por diferencia, seguido de cenizas y proteína que se encuentran en cantidades similares, después se encuentra la fibra y finalmente la grasa que es el macronutriente minoritario.

Tabla 1. Análisis proximal de las seis variedades de *Portulaca oleracea* L.^{ab}

Variedad	Humedad	Proteína cruda	Grasa cruda	Cenizas	Fibra cruda	HC ^c
Americana	4.39 ± 0.06	22.89 ± 2.04	1.36 ± 0.17	24.18 ± 0.12	12.69 ± 0.62	34.49
Chapingo	4.57 ± 0.17	20.79 ± 0.24	1.37 ± 0.12	21.71 ± 0.33	15.94 ± 1.14	35.63
Mixquic	4.36 ± 0.15	20.24 ± 0.43	1.26 ± 0.06	19.98 ± 0.00	14.70 ± 0.62	39.46
Mixquic 2	3.39 ± 0.13	23.02 ± 0.95	1.36 ± 0.02	28.18 ± 0.33	12.39 ± 1.16	31.66
Queretana	4.10 ± 0.10	21.01 ± 0.91	1.13 ± 0.05	19.96 ± 0.16	14.79 ± 0.15	39.01
Tláhuac	4.74 ± 0.14	20.54 ± 0.63	1.54 ± 0.07	20.71 ± 0.29	14.12 ± 0.25	38.35

^aExpresado en gramos de componente / 100g de muestra (%)

^b Se presenta el valor promedio ± desviación estándar (n=3)

^c Hidratos de carbono, determinados por diferencia de acuerdo al esquema de Weende

El porcentaje de digestibilidad proteínica *in vitro* fue de 66 a 71%, que es un valor normal para una proteína de origen vegetal. Dentro de los minerales se determinaron calcio y hierro ya que son los minerales de mayor importancia nutricional, presentándose concentraciones en calcio de hasta 1.16% y para hierro de hasta 76.22 mg/100 g en la variedad Mixquic 2, que permite en primera instancia, catalogar a la verdolaga como una fuente de estos minerales indispensables en la dieta.

De acuerdo al análisis estadístico realizado para la caracterización bromatológica en general no se presentó una diferencia significativa en las diferentes variedades de verdolaga para proteína, grasa, sólidos totales y digestibilidad proteica *in vitro*, mientras que para cenizas se observó que casi todas las variedades fueron diferentes. Encontrándose que en la mayoría de los parámetros bromatológicos evaluados, la variedad Mixquic 2 presentó los valores más elevados.

Referente a los resultados de los factores tóxicos naturales evaluados, en la **Tabla 2** se presentan estos datos, de los cuales para algunos se obtuvieron valores bajos, incluso abajo del límite de detección del método y opuestamente, para otros en concentraciones relativamente altas.

Tabla 2. Factores tóxicos presentes en las verdolagas^a

Variedad	Inhibidores de tripsina ^b	Oxalatos (%)	Fitatos (%)	Saponinas (%)	Nitratos (%)
Americana	1.20 ± 0.21	8.82 ± 0.23	9.45 ± 0.02	<0.05 ± 0.00	6.39 ± 0.02
Chapingo	1.15 ± 0.16	4.76 ± 0.24	8.69 ± 0.03	<0.05 ± 0.00	6.59 ± 0.04
Mixquic	1.03 ± 0.11	5.33 ± 0.16	8.00 ± 0.02	<0.05 ± 0.00	6.17 ± 0.07
Mixquic 2	5.05 ± 0.07	5.39 ± 0.08	7.99 ± 0.06	0.05 ± 0.00	8.74 ± 0.03
Queretana	0.87 ± 0.19	5.79 ± 0.18	8.05 ± 0.05	<0.05 ± 0.00	5.52 ± 0.03
Tláhuac	0.86 ± 0.06	6.42 ± 0.02	9.08 ± 0.03	<0.05 ± 0.00	6.26 ± 0.02

^a Se presenta el valor promedio ± desviación estándar (n=3)

^b Unidades de Tripsina Inhibida/ mg de muestra

De la **Tabla 2** se observa que los oxalatos, fitatos y nitratos se encuentran en concentraciones elevadas en las muestras en forma de harina, que si se consumieran como tal, tendrían un riesgo a la salud al ser ingeridas en exceso y/o frecuencia. Los oxalatos van de 4 a 9% y actúan como agentes quelantes y disminuyen la absorción y metabolismo del calcio, alterando sus funciones en el organismo, los niveles son muy elevados y pueden llevarnos a la producción de cálculos renales, al interactuar con el calcio y padecer hipocalcemia [1, 2, 10]. Los fitatos van de 7 a 9%, los cuales tienen la capacidad de formar quelatos

con iones divalentes como: hierro, calcio, magnesio, zinc y cobre; de acuerdo a lo anterior causará que el hierro principalmente no esté disponible en las verdolagas [1, 2, 11]. Finalmente los nitratos están entre 5 a 9% y este factor tóxico tiene una IDA es de 3.7 mg/Kg p.c./día, y por si mismo son de alto riesgo, potencialmente generadores de nitrosaminas (carcinogénicas) en particular en los bebés y niños; además de causar hipoxia [2, 12]. Por otro lado los inhibidores de tripsina y las saponinas se encuentran en concentraciones sumamente bajas, que no representan un riesgo a la salud por vía oral.

De acuerdo al análisis estadístico se encontró que existe diferencia significativa entre todas las variedades de verdolaga para estos factores, a excepción de inhibidores de tripsina, que en general no mostró diferencia significativa. Siendo la variedad Americana la que presentó los valores más elevados en la mayoría de los casos.

CONCLUSIONES

La caracterización bromatológica, indica que las verdolagas son fuente de carbohidratos, proteína y minerales; además, de acuerdo al bajo nivel de inhibidores de tripsina, se confirmó que su digestibilidad proteica es adecuada para este recurso vegetal. La cantidad de inhibidores de tripsina y saponinas en este recurso vegetal, no representa un riesgo para la salud; sin embargo, todas las muestras presentaron una significativa concentración de ácido oxálico, ácido fítico y nitratos, lo que potencialmente representa un riesgo al consumirlas. Por lo anterior, a pesar de su alto contenido de calcio y hierro la verdolaga no es una buena fuente de estos minerales y su consumo en crudo puede impedir su absorción en nuestro cuerpo.

Es importante señalar que los parámetros bromatológicos y los factores tóxicos se determinaron en las harinas, no obstante la verdolaga tiene un alto contenido de humedad (aprox. 90%), lo que reduce significativamente la cantidad de todas las sustancias químicas; sin embargo, de acuerdo a la ingesta y frecuencia había que tener cierta precaución si se consume en crudo este recurso vegetal.

El análisis estadístico en general mostró que en el análisis bromatológico no existen diferencias significativas en las variedades de verdolaga, mientras que en los factores tóxicos si existen diferencias significativas entre estas.

BIBLIOGRAFÍA MÍNIMA

1. Shahidi, F. 1997. Antinutrients and phytochemicals in food. American Chemical Society, Washington, DC.
2. Speijers, G. and Van Egmond, H. 1999. Natural toxins III. Inherent plant toxins. In: International Food Safety Handbook. van der Heijden, K., Younes, M., Fishbein, L. and Miller, S. (Eds.). Marcel Dekker, New York, pp. 369-380
3. Bye, R. y Linares, E. 2000. Los quelites, plantas comestibles de México: una reflexión sobre intercambio cultural. CONABIO, Biodiversitas 31, 11-13.
4. Horwitz, W. and Latimer, G. (Eds.). 2006. Official methods of analysis of the Association Official Analytical Chemists. Published of AOAC International, 18th edition, Gaithersburg
5. Kakade, M., Rackis, J. Maghee, J. and Paski, G. 1974. Determination of trypsin inhibitors activity of soy products. Cereal Chem. 51, 376-382
6. Sotelo, A., Mendoza, J. y Argote, R. M. 2002. Contenido de ácido fítico en algunos alimentos crudos y procesados. Validación de un método colorimétrico. Rev. Soc. Quím. de México, 46(4): 301-306
7. Girón, Ma. C. 1992. Determinación semicuantitativa de saponinas en muestras vegetales aprovechando su capacidad hemolítica. Tesis de la Facultad de Química, UNAM, Cd. de México
8. Cataldo, D., Haroon, M., Schrader, L. and Youngs, V. 1975. Rapid colorimetric determination of nitrate in plant tissue by nitration of salicylic acid. Commun. Soil Sci. Plant Anal. 6, 71-80
9. Coronado, J., Corral, A., López, P., Miñano, R., Ruíz, B. y Villén J. 1994. Estadística Aplicada con statgraphics. Addison-Wesley Iberoamericana, Delaware
10. Obied, E., Mohamound, E. and Mohamed, O. 2003. *Portulaca oleracea* (purslane): nutritive composition and clinic-pathological effect on Nubian goats. Small Ruminant Res. 48, 31-36
11. Lindner, E. 1995. Toxicología de los alimentos, 2^o edición. Acribia, Zaragoza
12. Corré, W. and Breimer, T. 1979. Nitrate and Nitrite in Vegetables. Pudoc, Wageningen, 85, 32-35.

ANÁLISIS DE MATERIAL PARTICULADO EN SUPLEMENTOS ALIMENTICIOS: DISTINTAS TÉCNICAS PARA SU CARACTERIZACIÓN

Francisco J. Ribé Peniche¹, Jose L. Solorzano Flores, Lilliana Rosete Servitje, Daniela M. Lascurain Sarabia, Francisco Castro Martin del Campo, Rodrigo Uranga Quireza, Iván R. Quevedo*

Departamento de Ingeniería y Ciencias Químicas

Universidad Iberoamericana Ciudad de México

México D.F.

RESUMEN

El objetivo de los suplementos alimenticios, también llamados suplementos dietéticos, es aportar los nutrientes, prevenir enfermedades y de proteger la salud de quienes los consumen. En el mercado existe una gran variedad: vitaminas, minerales, aminoácidos, ácidos grasos y otras sustancias que se presentan en forma de píldoras, comprimidos, cápsulas o líquidos. Sin embargo, reportes recientes han mostrado que algunos suplementos pueden llegar a ocasionar efectos no deseados¹. Varios suplementos alimenticios de uso común contienen metales en suspensiones coloidales, en los que, en función del tamaño y concentración puede ser dañinos para el consumidor². Ello es debido, a que diversos estudios in-vitro han mostrado que partículas en el rango nanométrico, pueden penetrar la membrana celular y ocasionar efectos biológicos adversos^{3,4}. El presente estudio es un análisis de las propiedades fisicoquímicas y se observa como toxicológicamente afectan al ser humano y su organismo cuando se ingiere. Se seleccionaron seis diferentes suplementos dietéticos disponibles en el mercado: dos de plata, dos de oro, una de cobre y uno de magnesio. En todos los casos, los suplementos fueron analizados utilizando una combinación de técnicas para su caracterización⁵: Difracción Láser, Microscopía Electrónica de Barrido y Potencial Zeta. Los resultados obtenidos así como las implicaciones a la salud serán discutidos durante la presentación del cartel.

INTRODUCCIÓN

Para desarrollar productos de consumo con tecnología más sofisticada, productos cosméticos e inclusive productos comestibles, tales como los suplementos alimenticios, la industria ha propuesto el uso de nanomateriales. Los nanomateriales son partículas menores a 100 nm en alguna de sus dimensiones, y diversos estudios han alertado de los posibles riesgos como resultado de su ingesta². La principal preocupación es que las nanopartículas pueden entrar a partes vitales del cuerpo humano^{3,4}. En este estudio, se propuso el objetivo de identificar el comportamiento de suplementos alimenticios en condiciones gástricas simuladas. Con el fin de determinar la estabilidad de este tipo de partículas. Las nanopartículas en este caso son de metales pesados, lo cual, hace que sus características sean muy especiales en comparación con otras. Este estudio preliminar, permitirá tener un mayor entendimiento de los posibles aspectos tóxicos que este tipo de materiales pudieran tener ante el ser humano y sus efectos a la ingesta, y ya con el cambio del pH del cuerpo, esta toxicidad puede ir variando y afectando dependiendo la zona del cuerpo donde se encuentre.

EXPOSICIÓN

Las dispersiones de partículas en líquidos se pueden encontrar comúnmente en un amplio rango de procesos industriales. Donde un aspecto extremadamente importante del comportamiento de las partículas dispersas es su estabilidad coloidal, la cual determina si se mantienen en un estado disperso o forman grandes agregados. Los coloides son importantes, ya que afectan a la especiación, transporte, destino, y toxicidad de los elementos traza en los sistemas acuosos. Estos elementos están compuestos por nutrientes o contaminantes, por lo que son fundamentales para poder comprender el estado tóxico y los nutrientes de los oligoelementos, y los procesos que afectan su transporte en el medio acuoso. La teoría más acertada para predecir la estabilidad de las nanopartículas es la teoría DLVO, la cual dicta que *“la estabilidad de las nanopartículas suspendidas en un medio acuoso se puede interpretar como la suma de las interacciones por van der Waals y la energía de doble capa eléctrica (superposición de esta resulta es una capa electrostática). La energía resultante determina la estabilidad cuando dos superficies se acercan”*.

Se hizo una solución salina, donde se suspendieron los diferentes suplementos alimenticios:

Figura 1. Suplementos alimenticios

METODOS

Para calcular el tamaño, se utilizaron dos instrumentos de difracción láser para determinar la distribución de tamaño de las partículas en suspensión; el Nanoparticle Tracking Analysis (NTA) y el Dyanamic Light Scattering (DLS) en el que la

diferencia es la gama que analizan; el NTA es de 0.1 nm a 2000 nm, mientras que el DLS es de 0,3 nm a 10000 nm. De igual modo, se analizó el potencial zeta, que es la carga necesaria para una nanopartícula a agregarse a otro, en función del movimiento browniano, que es el movimiento que no lo hace depende de sí mismo, pero depende de la temperatura, la carga y el pH. Los resultados obtenidos se presentan en la siguiente tabla:

TABLA 1. Propiedades Físicoquímicas de los suplementos alimenticios analizados.

pH	Material en Suplemento Alimenticio	Tamaño (nm)	Concentración (part/mL)	Potencial zeta (mV)
2 ± 0.5	Oro	94.5	1.3	-0.79
2 ± 0.5	Plata	93	0.95	-0.14
2 ± 0.5	Cobre	50	5.75	0.41
5 ± 0.5	Oro	159	1.2	-0.45
5 ± 0.5	Plata	210	5.5	-0.67
5 ± 0.5	Cobre	110	1.75	-0.44
7 ± 0.5	Oro	103	1.45	-0.83
7 ± 0.5	Plata	49	4.5	-0.20
7 ± 0.5	Cobre	106.5	7.5	-0.20

GRAFICAS

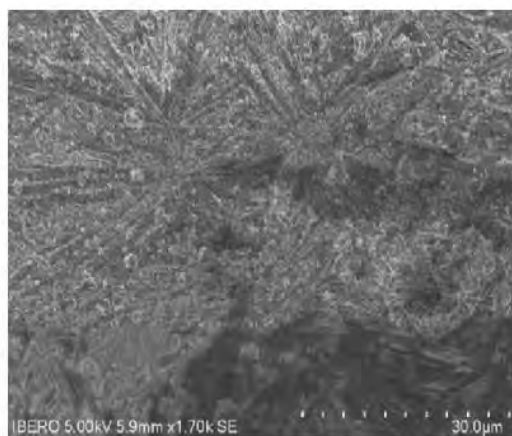
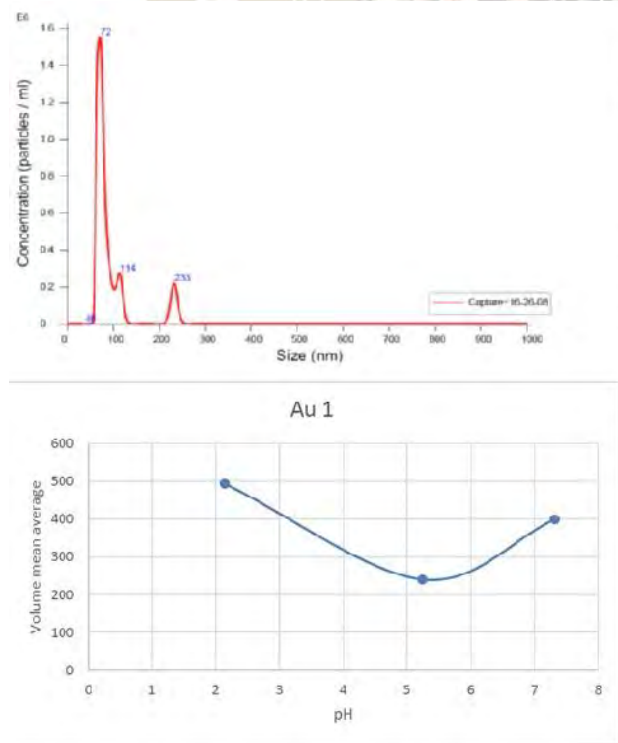




Figura 2. NanosightNS3000

Como se observa en la grafica, los tamaños de partícula de los suplementos alimenticios son muy chicos, y tienen un promedio de menos de 100 nm, lo cual puede ser muy dañino para el cuerpo humano. También para los diferentes pH cambian los tamaños depende de la agregación que se tenga en la solución y mientras mas chicos mas perjudiciales pueden ser.

CONCLUSIONES

Con los resultados obtenidos en los instrumentos utilizados, es posible concluir que en todos los suplementos alimenticio se encontraron partículas en rangos nanométrico, por lo que de acuerdo con los determinado por otros autores, pudieran llegar a constituir un factor de riesgo para la salud. De igual modo, en los experimentos realizados en fluido gástrico simulado, se determinó que condiciones fisicoquímicas tales como el pH y la salinidad pueden llegar a influir en la estabilidad coloidal de y de igual modo disminuir o aumentar riesgo a la salud.

The Human Digestive Tract pH Range Chart

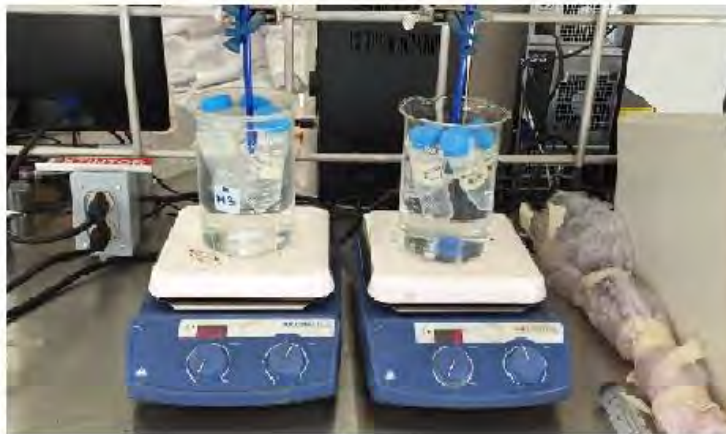


Figura 3. Agitación de las muestras simulando tracto digestivo

BIBLIOGRAFÍA

- [1] "Characterization of Nanomaterials in Metal Colloid-Containing Dietary Supplement Drinks and Assessment of Their Potential Interactions after Ingestion", Robert B. Reed, James J. Faust, Yu Yang, Kyle Doudrick, David G. Capco, Kiril Hristovski and Paul Westerhoff, School of Sustainable Engineering and the Built Environment and Molecular and Cellular Biosciences, School of Life Sciences, Arizona State University, Tempe, Arizona 85287, United States
- [2] "The Effect of Nanoparticle Size, Shape, and Surface Chemistry on Biological Systems" Alexandre Albanese, Peter S. Tang and Warren C.W. Chan, First published online as a Review in Advance on April 18, 2012, Annu. Rev. Biomed. Eng. 2012. 14:1-16
- [3] S.J. Klaine, P.J.J. Alvarez, G.E. Batley, T.F. Fernandes, R.D. Handy, D.Y. Lyon, S. Mahendra, M.J. McLaughlin, J.R. Lead, Environ. Toxicol. Chem. 27 (2008) 1825-1851.
- [4] A. Nel, T. Xia, L. Madler, N. Li, Science 311 (2006) 622-627.
- [5] Fatisson, J; Quevedo, I.R; Wilkinson, K.J; Tufenkji, N. "Physicochemical characterization of manufactured nanoparticles under physiological conditions: Effect of cell media components" Colloids & Surfaces B: Biointerfaces 2011, 91, 198-204.

FORMULACIÓN Y ELABORACIÓN DE UNA TORTILLA NUTRACÉUTICA DE HARINA DE TRIGO, ADICIONADA DE PROBIÓTICOS, PREBIÓTICOS Y ENRIQUECIDA CON ACIDO FÓLICO Y CALCIO Y SU COMPARACIÓN NUTRIMENTAL CON UNA MARCA DE TORTILLAS COMERCIAL PRESENTE EN EL MERCADO MEXICANO

¹Guerrero-Olvera Norma, ²Vargas-Rodríguez Yolanda Marina, ³Zambrano-Zaragoza María de la Luz, ²Hernández Palacios Victoria, ²Vargas-Rodríguez Guadalupe Iveth, ³Villalobos García Rafael, ²Velasco-Bejarano Benjamín,

¹Gómez-Pliego Raquel

¹Departamento de Ciencias Biológicas, ²Departamento de Ciencias Químicas, ³Departamento de Ingeniería y Tecnología, Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán-Universidad Nacional Autónoma de México, Campo No. 1. Av. 1 de mayo, Sta. María Las Torres, Cuautitlán Izcalli, Estado de México, México. C.P. 54740. *ragopli@yahoo.com.mx.

Resumen.

En la búsqueda de una mejor calidad de vida para la población que presenta alto grado de desnutrición y obesidad, se formuló y elaboró una tortilla de harina de trigo nutracéutica, adicionada de probióticos y prebióticos y enriquecida con ácido fólico y calcio. Se comparó nutricionalmente con una marca de tortilla comercial presente en el mercado mexicano, así mismo, se realizaron pruebas sensoriales y pruebas microbiológicas. Los resultados mostraron un alto valor nutrimental (proteínas, grasas y fibra) así como un alto grado de aceptación por un grupo de 50 panelistas tomados al azar.

1. Introducción.

De acuerdo a datos emitidos por ENASUT 2012, en México, la prevalencia de baja talla en niños menores de cinco años de edad continúa siendo un grave problema de salud pública. Actualmente en México, 1.5 millones de niños de esta edad (13.6%) sufren de desnutrición crónica (baja talla para la edad). Evaluada por indicadores como bajo peso para la edad, se ubica en 2.8%; es decir, 280,000 niños la padecen y evaluada por el indicador de peso para la talla, en 1.6%, lo cual indica que aproximadamente 174,000 niños la presentan (**Figura 1**).

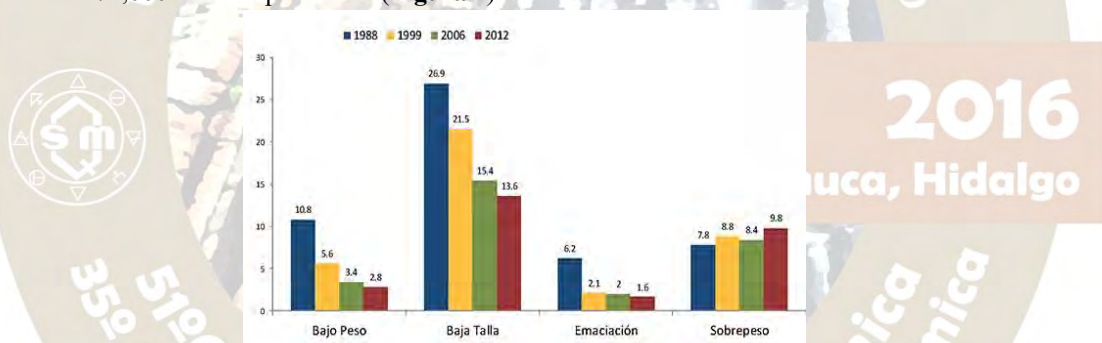


FIGURA 1. Prevalencia de bajo peso, baja talla, emaciación y sobrepeso en población menor de 5 años de las Escuelas Nacionales de Nutrición de 1988, 1999, 2006 y 2012.

Aunado a estos problemas de nutrición, México se encuentra en el primer lugar en obesidad en el mundo, que incluye a adultos y niños, además de que ya se han reportado casos en bebés debido a que no reciben leche materna y se les alimenta con fórmulas. La Secretaría de Salud reportó que en el 2014 se diagnosticaron de enero a noviembre 323 mil 110 casos nuevos de obesidad, de los cuáles 124 mil 705 casos nuevos entre personas de 25 a 44 años, es decir, casi el 40% de los nuevos pacientes por obesidad están en ese rango de edad productiva, mientras que en personas de entre 50 y 59 años se registraron 48 mil 436 nuevos casos, entre 45 y 49 años de edad 37 mil 734 en personas y entre 20 y 24 años, 22 mil 728 casos nuevos de obesidad¹⁻².

Asimismo, la Secretaría de Salud informó que México es líder mundial también en obesidad infantil, ya que de enero a noviembre del 2015 registró 35 mil 157 nuevos casos de obesidad entre niños de 1 a 14 años y 15 mil 626 nuevos casos entre jóvenes de 15 a 19 años¹.

La causa fundamental del sobrepeso y la obesidad es un desequilibrio energético entre las calorías consumidas y gastadas. En el mundo prevalece un aumento en la ingesta de alimentos hipercalóricos que son ricos en grasa, sal y azúcares pero pobres en proteína vitaminas, minerales y otros micronutrientes, así como un descenso en la actividad física, como resultado de la naturaleza cada vez más sedentaria de muchas formas de trabajo¹⁻².

A pesar de los enormes avances que en general ha experimentado México en los últimos años, la desnutrición por un lado y la obesidad infantil por otro, siguen siendo un problema a solucionar en el país. La desnutrición, que afecta de un modo significativo al sur, y la obesidad, que lo hace al norte, se extienden a lo largo de todo el territorio mexicano, poniendo de manifiesto la necesidad de aumentar los esfuerzos en promover una dieta saludable y equilibrada en todos los grupos de edad, con especial hincapié en niños, niñas y adolescentes¹⁻².

Como consecuencia de lo anterior, la formulación y elaboración de alimentos funcionales y nutraceuticos, que de acuerdo a la IFIC (Consejo Internacional de Información sobre Alimentos), es un alimento natural (al que se ha añadido un componente, o un alimento al que se le ha quitado un componente mediante medios tecnológicos o biológicos o aquel al que se le ha modificado la naturaleza de uno o más de sus componentes o en el que se ha modificado la biodisponibilidad de sus componentes, o cualquier combinación de estas posibilidades), con propiedades biológicas activas, que mejoran una o más funciones fisiológicas, estos alimentos pueden contener enzimas (para facilitar la digestión o el metabolismo), ácidos grasos definidos, proteínas inmunogénicas, aminoácidos, vitaminas o alimentos adicionados de microorganismos benéficos (probióticos) o de fibras (prebióticos)³. El uso de probióticos y prebióticos en la dieta (simbióticos), tiene un efecto benéfico en la salud. Los probióticos son "microorganismos vivos que cuando se administran en cantidades adecuadas, confieren un efecto benéfico a la salud del huésped" (FAO /OMS, 2002), mientras que los prebióticos, son ingredientes alimentarios no digeribles y solubles (fibra) que pasan intactos de la boca al intestino delgado y que una vez en el colon se fermentan en ácidos grasos de cadena corta por acción de *Bifidobacterias* y *Lactobacilos* confiriendo bienestar y salud al huésped. Como ejemplo de este tipo de compuestos podemos citar a los oligosacáridos (inulina), galactooligosacáridos, nopal, semillas de chia, chicoria, remolacha, etc⁴.

Por lo anterior, surge la necesidad de desarrollar nuevos alimentos con un valor agregado adicional, nutraceuticos que permitan a los consumidores tener al alcance y a bajo costo alimentos que además de nutrirlos los ayude al mantenimiento de su salud y/o en la prevención de patologías como la desnutrición y la obesidad. En este trabajo se formuló y desarrolló una tortilla de harina de trigo adicionada de probióticos y prebióticos y fortificada con ácido fólico y calcio, cabe enfatizar que en el mercado no existe un producto con características similares a esta, a pesar de que la tortilla de harina maíz y de trigo son de los alimentos mayor consumo en la dieta promedio de los mexicanos (126 mil ton /anuales de tortillas de harina de trigo, datos de la Encuesta Nacional de la Industria Manufacturera ENIM).

2. Objetivo.

Formular y elaborar una tortilla de harina de trigo nutraceutica, adicionada de probióticos y prebióticos y enriquecida con ácido fólico y calcio y su comparación nutrimental con una marca de tortillas comercial presente en el mercado mexicano hechas a base de la misma materia prima (harina de trigo).

3. Metodología.

3.1. Formulación y desarrollo de tortilla de harina de trigo.

Se formularon y desarrollaron tres tortilla nutraceuticas con diferente contenido de fibra y de proteína (A, B y C), se adicionaron 1×10^8 bacterias lacticas/g de masa, la cocción se realizó durante 40 segundos por cada lado, a una temperatura menor a 44 ± 01 °C (Tabla 1).

3.2. Analisis microbiológico. Se realizaron pruebas de coliformes totales, fecales y se cuantificarón mesofilos aerobios siguiendo el protocolo establecido en la NOM-113-SSA1-1994 y NOM-112-SSA1-1994.

3.4. Pruebas sensoriales.

La prueba sensorial fue aplicada a 50 panelistas seleccionados al azar, de edades entre 18 a 54 años, la escala de calificación fue de 1-5 (donde la máxima puntuación era 5 y la mínima 1). Los resultados de promedio de este estudio se muestran en la Tabla 2.

3.4. Comparación de valor nutrimental de una tortilla comercial y la tortilla nutraceutica).

La comparación se realizó en una porción de una pieza de tortilla de peso aproximado 25.8 ± 0.2 g (Tabla 1).

4. Resultados y discusión.

Los resultados mostraron que la masa de la tortilla de la fórmula A fue elástica y fácil de moldear, mientras que la masa de las tortillas de las formulas B y C fueron duras, quebradizas y difíciles de moldear. Al comparar el valor calórico de la tortilla nutraceutica A y la comercial no se aprecian diferencias significativas (82.22 y 82.25 calorías por porción), sin embargo, en

el caso de la tortilla comercial su valor calórico esta dado practicamente por grasa y carbohidratos, mientras que en el caso de la totilla nutacéutica fórmula A tienen un alto contenido de proteína y de grasas insaturadas.

Tabla 1. Tabla comparativa de la composición nutrimental de tres tortillas A, B, y C, por porción de 25.8 g.

Composición nutrimental	Tortilla Nutracéutica Fórmula A g	Tortilla Nutracéutica Fórmula B	Tortilla Nutracéutica Fórmula C	Tortilla comercial
Carbohidratos	15	12	10	13
Proteína	3.35	4	5	2.0
Fibra	3.35	4	5	0
Grasa	0.98 aceite de oliva	0.98 aceite de oliva	0.98 aceite de oliva	2.5 grasas saturadas
Vitaminas y Minerales	4.9	4.9	4.9	8.3
Valor calórico por porción de 25.8 g	82.22 Calorias por porción	64.82 Calorias por porción	68.82 Calorias por porción	82.25 Calorias por porción

Tabla 2. Resultados del analisis sensorial realizado a 50 panelista.

Parámetro de calidad	Tortillas nutracéuticas de harina de trigo
Color y apariencia	4
Aroma	5
Gusto	5
Sensación en la boca	4
Textura	5
Aceptabilidad general	4

En la **Tabla 2.** Los

resultados mostraron que la tortilla nutraceutica A, el grado de aceptabilidad y del producto es muy bueno para el grupo de panelistas, por lo que pudiera ser una excelente opción para ser acompañada con diferentes platillos Mexicanos. Así mismo los resultados mostraron que a la temperatura de cocción usada existe cierta

viabilidad bacteriana y los resultados microbiológicos indicaron que se trata de un producto inocuo.

5. Conclusiones.

- 5.1. Se elaboró una tortilla de harina de trigo nutraceutica, adicionada de probióticos y prebióticos con un alto valor nutrimental comparada con la tortilla comercial de harina de trigo mas consumida por los mexicanos.
- 5.2. Se elaboró una tortilla de harina de trigo nutraceutica cuyo grado de aceptación por el grupo panelista fue excelente.

Agradecimientos.

Esta investigación fue realizada con fondos de los proyectos DGAPA-UNAM PAPIIT IT101815 y RT101815

6. Referencias bibliográficas.

1. UNAM. Revista digital Universitaria (2015). Desnutrición y obesidad: doble carga en México <http://www.revista.unam.mx/vol.16/num5/art34/> (Fecha de consulta Julio 13, 2016).
2. Forbes. México el país más obeso del mundo. <http://www.forbes.com.mx/mexico-el-pais-mas-obeso-del-mundo/#gs.bMzc8UQ> (Fecha Consulta Julio 13, 2016).
3. Mirmiran P, Bahadoran Z, Azizi F (2014). Functional foods-based diet as a novel dietary approach for management of type 2 diabetes and its complications: A review. *World Journal of Diabetes*. 5(3): 267-281.
4. Molinaro F, Paschetta E, Cassader M, Gambino R, Musso G (2012). Probiotics, Prebiotics, Energy Balance, and Obesity: Mechanistic Insights and Therapeutic Implications. *Gastroenterology Clinics of North America*. 41(4):843-854.

QUÍMICA DE MATERIALES(QMAT)

COMPORTAMIENTO DE LA SORCIÓN DEL FÁRMACO KETOROLACO TROMETAMINA EN PRESENCIA DE COMPUESTOS TIPO HIDROTALCITA DE MG/AL Y MG/FE

Christian Verónica Pérez Contreras, Jessica Nayeli Aguilera Servín, Dra. Esthela Ramos Ramírez, Q. I. Irma Ma. Engracia García Sosa, Dra. María Teresa Olgún Gutiérrez

¹Universidad de Guanajuato

²Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares (ININ)

¹Christian Verónica Pérez Contreras chrisp320@hotmail.com

¹Jessica Nayeli Aguilera Servín jess_crazy_@hotmail.com

¹Dra. Esthela Ramos Ramírez ramosre@ugto.mx

²Q. I. Irma Ma. Engracia García Sosa irma.garcia@inin.gob.mx

²Dra. María Teresa Olgún Gutiérrez teresa.olguin@inin.gob.mx

chrisp320@hotmail.com

Resumen

Comportamiento de la sorción del fármaco ketorolaco trometamina en presencia de compuestos tipo hidrotalcita de Mg/Al y Mg/Fe calcinados (efecto memoria), utilizando soluciones diluidas del compuesto mencionado.

Introducción

El agua ha sido siempre el principal vehículo empleado por el hombre, para la eliminación de los residuos generados por su actividad lo que provoca la contaminación (antropogénica) en los ecosistemas acuáticos proveniente de la industria, vertidos humanos, agricultura y ganadería principalmente.

La contaminación en aguas subterráneas debido a la infiltración de contaminantes en los que pueden estar presentes algunos compuestos farmacéuticos (como la cafeína o el ketorolaco trometamine) producidos y usados en grandes volúmenes, ha aumentado cada año.

El fármaco *Ketorolaco trometamina* es utilizado como un antiinflamatorio no esteroideo que tiene una potente actividad analgésica y antiinflamatoria, forma parte de los contaminantes presentes en agua, en cantidades considerables.

Los hidróxidos metálicos con estructuras laminares, conocidos como compuestos tipo hidrotalcita, son comúnmente llamados arcillas aniónicas.

La estructura laminar y el espacio grande interlaminar y el número de aniones intercambiables hacen atractiva a las hidrotalcitas para aplicaciones como adsorbentes e intercambiadores iónicos, así como en la incorporación de especies químicas como oxianiones, surfactantes aminoácidos, antibióticos, etc [4-5]

Los compuestos tipo hidrotalcita mejoran su propiedades de sorción si son activados térmicamente al calcinarlos a 500 °C formándose una mezcla de óxidos, denominados comúnmente como óxidos de doble lámina (ODL). Estos productos presentan una alta abundancia en sitios de carácter básico y una área específica superficial alta, que al rehidratarse con una solución acuosa que contenga un anión, o molécula orgánica recupera su estructura de hidrotalcita quedando intercalados lo aniones, o el compuesto orgánico. Este proceso de reconstitución estructural se denomina “*efecto de memoria*”, y permite una rápida regeneración y uso continuo de los compuestos como sorbentes sin presentar una variación significativa en sus propiedades de sorción [6-9].

Metodología:

Síntesis del compuesto tipo hidrotalcita de Mg/Fe

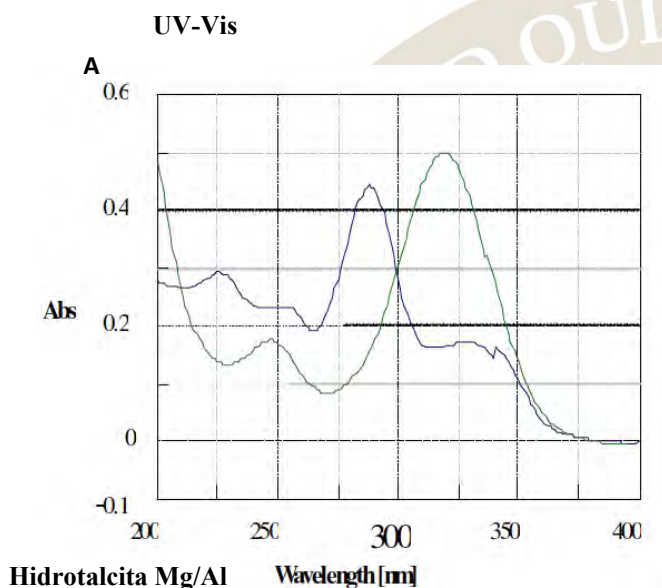
El método general para la obtención del compuesto tipo hidrotalcita fue de acuerdo al siguiente esquema que contempla la preparación de soluciones de $Mg(NO_3)_2$, $Al(NO_3)_3$ ó $Fe(NO_3)_3$, adición por goteo lento de la solución $NaOH + Na_2CO_3$ junto a la solución metálica manteniendo un $pH = 9.5-10$, reacción 4 h a 45 °C (318 K), recristalización a 60 °C (333 K) durante 18 h, lavado/filtrado con agua destilada caliente y secado 50 °C (323 K,) 24 h.

Isotermas de sorción

Previamente el compuesto tipo hidrotalcita se calcino a 500° C para obtener sus óxidos respectivos, posteriormente muestras de 100 mg del compuesto tipo hidrotalcita calcinado se colocaron en viales. Después se añadirán 10 mL de solución acuosa con 5, 10, 15, 20, 25, 30, 40 y 50 partes por millón de ketorolaco trometamina (se tomaron precauciones con el fármaco ya que era muy sensible a la luz, colocando aluminio durante todo el experimento). Se dejaron en contacto durante 24 h en agitación constante a 30 °C. La separación de la solución sobrenadante acuosa se realizó por centrifugación y se determinó la concentración de fármaco en cada fase acuosa por espectrometría UV-Vis a 322 nm.

La caracterización de los productos obtenidos antes y después de la sorción se realizó mediante difracción de rayos X (DRX), MEB y área superficial específica por el método de Brunauer-Emmett-Teller (BET) principalmente.

Resultados:

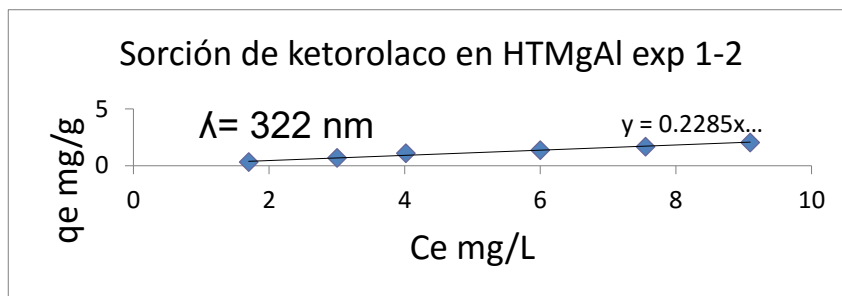


A---Dentro de la literatura encontramos un espectro de uv-vis del ketorolaco que nos muestra dos bandas una en 247nm por la transición presente en el grupo carbonilo tipo $n \rightarrow \sigma^*$ y la otra en 322nm, esto debido a la presencia de un grupo carbonilo y su transición $n \rightarrow \pi^*$.

Se realizó una curva de calibración con soluciones acuosas de ketorolaco trometamine de 0, 2.5, 5, 10, 20, 25 y 30ppm obteniendo un coeficiente de correlación de 0.999622 para determinar las diferentes concentraciones en mg/L de las soluciones originales y los sobrenadantes obtenidos después de poner en contacto con ambos tipos de hidrotalcita Mg/Al y Mg/Fe por espectrometría UV-VIS.

2016
Pachuca, Hidalgo

Soluciones originales	Sobrenadante A	Sobrenadante B	Promedio de los sobrenadantes (Ce)	mg/g que se sorben en A	mg/g que se sorben en B	Promedio de los mg/g que se sorben (qe)
5.0731	1.0644	2.3342	1.6993	0.40087	0.25914	0.330005
10.339	2.1373	3.8693	3.0033	0.82017	0.58376	0.701965
15.103	2.56355	5.4706	4.017075	1.253945	0.94334	1.0986425
19.455	5.8954	6.1037	5.99955	1.35596	1.38673	1.371345
24.373	7.00365	8.1013	7.552475	1.736935	1.61837	1.6776525
29.576	9.36905	8.82235	9.0957	2.020695	2.069165	2.04493
41.315	7.951	7.7473	7.84915	3.3364	3.10377	3.220085
49.979	9.6728	7.1239	8.39835	4.03062	4.05481	4.042715



En la gráfica podemos observar solo 6 puntos, es decir; sólo las soluciones acuosas de 5, 10, 15, 20, 25 y 30ppm y no las soluciones acuosas de 40 y 50 ppm, esto debido a que el mejor comportamiento de la recta o de la sorción se lleva a cabo en el rango de 5 a 30ppm y esto se comprueba con el coeficiente de correlación que como se muestra es de 0.97999.

Podemos observar que la cantidad máxima que la hidrotalcita Mg/Al puede sorber de ketorolaco trometamina es de 2.04493 mg/g.

Soluciones originales	Sobrenadante A	Sobrenadante B	Promedio de los sobrenadantes (Ce)	mg/g que se sorben en A	mg/g que se sorben en B	Promedio de los mg/g que se sorben (qe)
4.9256	2.7291	1.9393	2.3342	0.23342	0.023342	1.08636
9.7069	3.9344	3.8042	3.8693	0.38693	0.038693	2.095565
14.904	5.5044	5.4368	5.4706	0.54706	0.054706	2.99193
19.971	5.3931	6.8143	6.1037	0.61037	0.061037	3.712335
24.285	8	8.2026	8.1013	0.81013	0.081013	4.506365
29.514	9.4229	8.2218	8.82235	0.882235	0.0882235	4.5520175
38.785	5.3586	10.136	7.7473	0.77473	0.077473	5.455365
47.672	4.1128	10.135	7.1239	0.71239	0.071239	5.423695

Hidrotalcita

Mg/Fe

Al igual que en la hidrotalcita Mg/Al sólo se graficaron 6 puntos debido al comportamiento de la sorción y se obtuvo un coeficiente de correlación de 0.90744 y podemos observar que la cantidad máxima que la hidrotalcita Mg/Fe puede sorber de

ketorolaco trometamina es de 2.060165 mg/g, que es un valor muy parecido al de la hidrotalcita Mg/Al.

Esto nos indica que la sorción en ambos tipos de hidrotalcitas no varía, por lo que cualquiera sería una buena opción como descontaminante de aguas municipales.

pH

Los datos que se muestran a continuación pertenecen a los pH de las soluciones originales del ketorolaco, a diferentes concentraciones. A partir de estas soluciones se llevó a cabo la sorción con los diferentes materiales tipo hidrotalcita con lo que se trabajó en este proyecto, los cuáles son: Hidrotalcita Magnesio/Aluminio e Hidrotalcita Magnesio/Hierro.

Se muestran además los pH de los sobrenadantes obtenidos después de la sorción (por duplicado A y B).

Estos datos nos indican si es que existe o no un proceso de interacción con la superficie de nuestro material, esto por medio de los cambios de pH de las soluciones originales comparadas con los obtenidos de los sobrenadantes.

Si existe un cambio se puede determinar que la sorción se lleva a cabo en los poros superficiales de nuestro material.

En las tablas 1, 2 y 3 se observa un cambio notorio en los valores de pH de las soluciones originales y los sobrenadantes, lo que indica una interacción en la superficie.

TABLA 1.- Hidrotalcita Magnesio/Hierro con ketorolaco HTMgFe(keto)

Partes por millón (ppm)	pH originales	Soluciones	pH Sobrenadante A	pH Sobrenadante B
5	6.426		10.218	10.582
10	6.274		7.92	8.055
15	6.374		8.107	7.953
20	6.1		7.992	8.081
25	6.376		7.824	8.469
30	6.478		7.998	8.181
40	6.507		8.296	8.012
50	6.884		7.892	8.68

TABLA 2.-
Hidrotalcita
Magnesio aluminio
con ketorolaco
HTMgAl(keto)
EXPERIMENTO
1

Partes por millón (ppm)	pH originales	Soluciones	pH Sobrenadante A	pH Sobrenadante B
5	6.814		8.681	10.467
10	6.924		8.001	8.579
15	6.987		10.573	10.345
20	6.722		8.695	9.015
25	6.757		8.771	8.246
30	6.912		10.069	9.264
40	7.13		8.035	8.943
50	7.448		7.921	8.018

TABLA 3.- Hidrotalcita Magnesio/Aluminio con ketorolaco HTMgAl (keto)

EXPERIMENTO 2

Partes por millón (ppm)	pH originales	Soluciones	pH Sobrenadante A	pH Sobrenadante B
5	6.679		8.265	7.953
10	6.59		7.922	7.884
15	6.797		7.864	8.061
20	6.72		8.242	10.007
25	6.711		8.38	8.471
30	6.487		8.406	10.65
40	6.913		8.56	10.369
50	7.849		10.788	9.169

CARACTERIZACION

Difracción de rayos X (DRX)

Las hidrotalcitas estudiadas presentan una estructura cristalina bien definida que puede ser identificada por medio de la técnica de DRX, este método tiene la ventaja de que cada sustancia cristalina presenta un diagrama de difracción único. Para el proceso de difracción la variación del ángulo 2θ fue de 4 a 70 grados, con un tamaño de paso de 0.04° y con un tiempo de

paso de 1.5 segundos. Para el análisis de nuestros diagramas obtenidos se compararon con la base de datos de diversas tarjetas JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards).

Los resultados del análisis de difracción de rayos X de la **hidrotalcita Mg/Al** se muestran en la figura 1, donde se comparan los difractogramas pertenecientes a la hidrotalcita sintetizada de Mg/Al (a), a esta misma hidrotalcita sometida a 500°C por 5 horas, es decir calcinada (b) y por último la hidrotalcita calcinada después de haber sido puesta en contacto con el ketorolaco trometamina (c).

A continuación en la Figura 1 y Figura 2, se observan los resultados obtenidos, correspondientes a la Hidrotalcita de Mg/Al (Fig. 1) y la hidrotalcita Mg/Fe (Fig. 2).

Se observa en el difractograma (a) las reflexiones características de un compuesto tipo hidrotalcita de Mg/Al comparado con la tarjeta JCPDS 00-022-0700 (1). En nuestro difractograma (b) observamos a las reflexiones características de los óxidos obtenidos como resultado del proceso de calcinación de la presente hidrotalcita, comparada con la tarjeta JCPDS 00-002-1395 correspondiente a la sal MgO.H₂O (2). En el difractograma (c) observamos las reflexiones de una hidrotalcita Mg/Al, lo que nos indica que existió una reconstitución de la misma al estar en contacto con el ketorolaco trometamina (sorci3n), dándose lo que conocemos como efecto memoria, ya que al ser comparado con la tarjeta JCPDS 00-022-0700 (1) observamos que es una hidrotalcita.

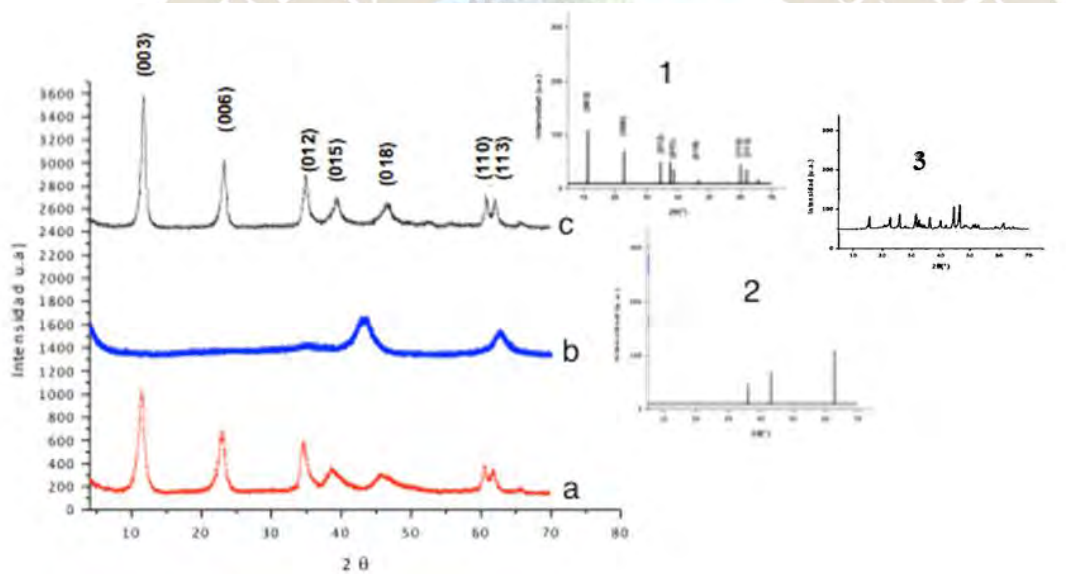


Figura 1. Hidrotalcita sintetizada de Mg/Al (a), hidrotalcita sometida a 500°C por 5 horas (b), hidrotalcita calcinada después de haber sido puesta en contacto con el ketorolaco trometamina (c), tarjeta JCPDS 00-022-0700 (1), tarjeta JCPDS 00-002-1395 correspondiente a la sal MgO.H₂O (2) y el difractograma del ketorolaco reportado en la literatura (3).

Los resultados del análisis de difracción de rayos X de la **hidrotalcita Mg/Fe** se

muestran en la figura 2, donde se comparan los difractogramas pertenecientes a la hidrotalcita sintetizada de Mg/Fe (a), a esta misma hidrotalcita sometida a 500°C por 5 horas, es decir calcinada (b) y por último la hidrotalcita calcinada después de haber sido puesta en contacto con el ketorolaco trometamina (c).

Se observa en el difractograma (a) las reflexiones características de un compuesto tipo hidrotalcita de Mg/Fe comparado con la tarjeta JCPDS 00-022-0700 (1). En nuestro difractograma (b) observamos a las reflexiones características de los óxidos obtenidos como resultado del proceso de calcinación de la presente hidrotalcita, comparada con la tarjeta JCPDS 00-002-1395 correspondiente a la sal MgO.H₂O (2). En el difractograma (c) observamos las reflexiones de una hidrotalcita Mg/Fe, lo que nos indica que existió una reconstitución de la misma al estar en contacto con el ketorolaco trometamina (sorci3n), dándose lo que conocemos como efecto memoria, ya que al ser comparado con la tarjeta JCPDS 00-022-0700 (1) observamos que es una hidrotalcita.

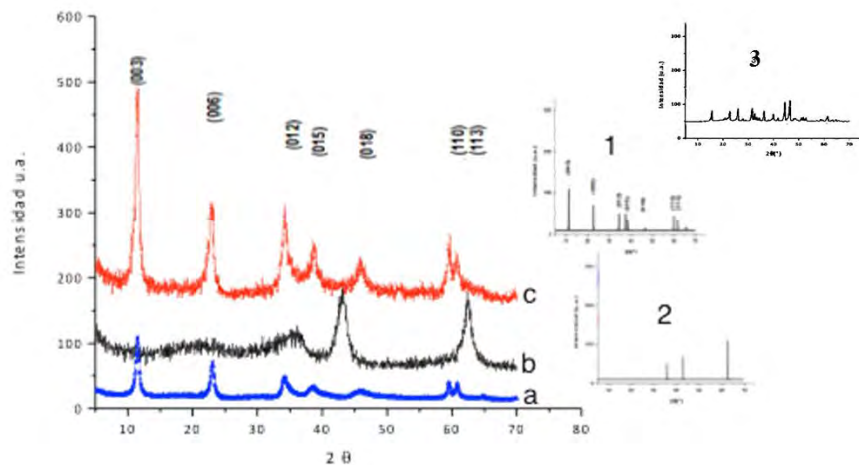


Figura 2. Hidrotalcita sintetizada de Mg/Fe (a), hidrotalcita sometida a 500°C por 5 horas (b), hidrotalcita calcinada después de haber sido puesta en contacto con el ketorolaco trometamina (c), tarjeta JCPDS 00-022-0700 (1) y tarjeta JCPDS 00-002-1395 correspondiente a la sal MgO.H₂O (2) y el difractograma del ketorolaco reportado en la literatura (3).

Microscopía electrónica de barrido (MEB)

Para analizar la morfología y la naturaleza física de las superficies de nuestras hidrotalcitas se utiliza la microscopía electrónica de barrido, todas las muestras se pulverizaron, se utilizó una tira de carbón adherida a un porta muestra de acero pulido a espejo y se colocó una pequeña cantidad de muestra lo suficientemente dispersa para una mejor imagen, después se recubrieron con oro. Las micrografías se tomaron de 2000 a 10000 aumentos.

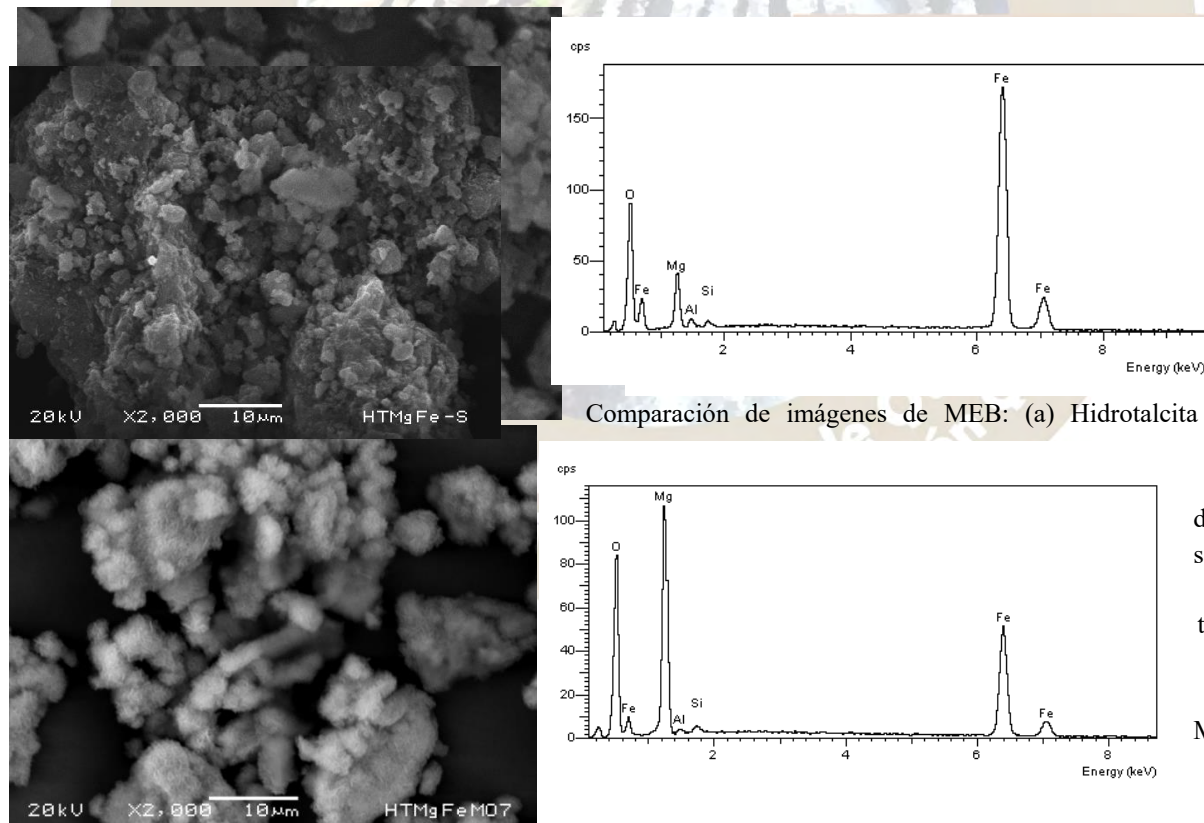


Figura 3.

Comparación de imágenes de MEB: (a) Hidrotalcita Mg/Al, (b) Hidrotalcita Mg/Al después de la sorción de ketorolaco trometamina, (c) Hidrotalcita Mg/Fe y (d) Hidrotalcita Mg/Fe después de la sorción de ketorolaco trometamina.

Análisis de energía dispersiva de rayos X (EDS)

Se realizó el análisis elemental puntual semi cuantitativo en un microscopio electrónico JSM-5900LV, en donde se utilizó una tira de cobre adherida a un porta muestra de acero pulido a espejo, para fijar una pequeña cantidad de cada uno de los materiales que se analizaron, el análisis se llevó a cabo con un mapeo de 100 aumentos en cinco zonas diferentes para obtener una medición representativa de la composición de la muestra.

En las tablas 3 y 4 podemos observar los porcentajes promedio obtenidos de los EDS de los diferentes elementos presentes en las muestras tipo hidrotalcita de Mg/Al y Mg/Fe.

Elemento	Tabla 3.- % Elemental hidrotalcita Mg/Al		
	Hidrotalcita Mg/Al	Hidrotalcita Mg/Al con Ketonolaco	Ketonolaco trometamine
C	11.89722	12.57439	58.4141
N	3.226817	0	17.09488
O	51.09446	52.39705	24.49102
Mg	23.49047	23.98073	
Al	9.828573	10.57426	
Si	0.42887	0.473571	
Ca	0.055984	0	
x	0.294983652	0.306012532	

En la tabla 3 se puede observar un leve aumento en el carbono y en el oxígeno después del contacto de la hidrotalcita Mg/Al con el ketonolaco trometamina, lo que puede ser un indicador que la sorción se llevó a cabo.

También se determinó la fracción x del catión trivalente que determina la carga electrostática de las láminas y se encuentra dentro de los valores predeterminados para un material tipo hidrotalcita el cual está entre los valores de 0.20 y 0.33.

Al

Elemento	Tabla 4.- % Elemental Hidrotalcita Mg/Fe			
	Hidrotalcita Mg/Fe	Hidrotalcita calcinada Mg/Fe	Hidrotalcita Ketonolaco Mg/Fe	Ketonolaco trometamine
C	19.1986221	11.1689058	7.243278	58.4141
O	39.7369993	27.1549672	38.43599	17.09488
N	0	0	0	24.49102
Mg	17.4694926	24.3908885	22.44052	
Al	0	0	0.490183	
Si	0	0	0.625223	
Fe	23.5948846	37.2852367	30.76481	
x	0.574582794	0.604532736	0.578227971	

contrario que en la hidrotalcita Mg/Al en la tabla 4 se muestra como el carbono y el oxígeno disminuyen tras el contacto de la hidrotalcita Mg/Fe con el ketonolaco trometamina.

También se debe considerar que el valor de la fracción x del catión trivalente que determina la carga electrostática de las láminas no se encuentra dentro de los valores predeterminados para un material tipo hidrotalcita que se encuentra entre los valores de 0.20 y 0.33., este se encuentra un poco más alto que es de **0.574582794** diciéndonos esto que no todo nuestro material sintetizado se trata de hidrotalcita.

CONCLUSIONES

En este proyecto podemos concluir que la hidrotalcita puede funcionar para analizar la existencia de ketorolaco en concentraciones no mayores a 2.04493 mg/g en la hidrotalcita de Mg/Al, y 2.060165 mg/g en hidrotalcita de Mg/Fe; en aguas tanto subterráneas como municipales y como contenedor de la misma al retenerla en su superficie, para después concentrarla y buscarle un tratamiento adecuado para su desecho.

Conocimos el comportamiento de la sorción del ketorolaco, en presencia de compuestos tipo hidrotalcita de Mg/Fe calcinada y Mg/Al calcinada (efecto de memoria), con soluciones acuosas diluidas del compuesto mencionado.

REFERENCIAS

- 1.-A. Pacheco Caffeine as an environmental indicator for assessing urban aquatic ecosystems Cad. Saúde Pública, Rio de Janeiro, 21(6): (2005) 1884-1892
- 2.-R. L. Seiler, S.D. Zaugg, J. M. Thomas and D. L. Howcroft caffeine and pharmaceuticals as Indicators of Waste Water Contamination in Wells. Ground Water Vol. 37, No. 3 (1999) 405-410
- 3.-Nonjaros Chomcharn, Marino Xanthos. NJIT New Jersey Science and Technology University Study of Controlled Release of Aspirin and Caffeine Modified by Anionic and Cationic Clays
- 4.- F. Cavani, F., Trifiró, , and A. Vaccari, Catalysis Today, 11, (1991), 173 301.
- 5.- D.R. Martínez, ., G. Carbajal. Hidróxidos dobles laminares: arcillas sintéticas con aplicaciones en nanotecnología. Avances en Química, 7(1), (2012), 87-99
- 6.-I. Garcia-Sosa, M. T. Olguin “Comparison between the Cr(VI) adsorption by hydrotalcite and hydrotalcite-gibbsite compounds”, Separation Science and Technology aceptado **junio 2015**
- 7.- I. García-Sosa A., Cabral-Prieto, N. Nava, J. Navarrete, M. T. Olguín, Luis Escobar, R. López-Castañares, O. Olea-Cardoso “Sorption of chromium (VI) by Mg/Fe hydrotalcite type Compounds” Hyperfine Interact DOI 10.1007/s10751-014-1117-5 (2014) 67-75 on line
- 8.-Benzelka-Hadj Abdelkader, N. Bentouami, A. Derriche, Z. de Menorval, L.-C. (2011). “Synthesis and characterization of Mg-Fe layer double hydroxides and its application on adsorption of Orange G from aqueous solution”. Chemical Engineering Journal vol. 169 (2011) 231-238.



2016
Pachuca, Hidalgo

51º Congreso Mexicano de Química
35º Congreso Nacional de Educación Química

Arturo García Flores¹, B. Ivonne Vergara Arenas¹, Leticia Lomas Romero^{1*}, J. Antonio Morales Serna¹, Guillermo E. Negrón Silva².

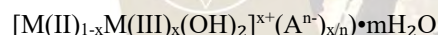
¹ Universidad Autónoma Metropolitana, Departamento de Química, San Rafael Atlixco No.186, Iztapalapa, Ciudad de México, C.P. 09340, México.

² Universidad Autónoma Metropolitana, Departamento de Ciencias Básicas. Av. San Pablo No. 180, Azcapotzalco, Ciudad de México. C.P. 02200. México.

* llr@xanum.uam.mx

1. Introducción

Los hidróxidos dobles laminares (HDL), también conocidos como hidrotalcitas, han sido de gran interés en las últimas décadas debido a su amplio uso en catálisis [1]. Este tipo de materiales tienen una estructura similar a la de la brucita, $Mg(OH)_2$. Esta estructura consiste en capas octaédricas de hidroxilos que comparten aristas, con celda cúbica centrada en las caras y que además contienen cationes divalentes y trivalentes (Fig. 1) [2-5]. La fórmula general de la hidrotalcita es:



-En donde M(II) es un metal divalente, M(III) es un metal trivalente, A^{n-} es un anión interlaminar.

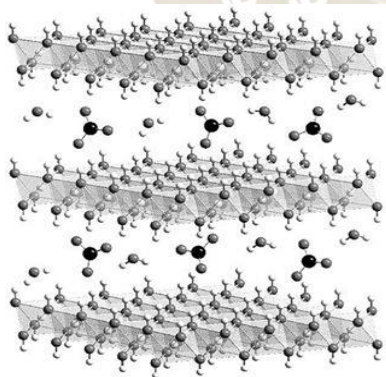


Figura 1. Estructura de un HDL

Una característica peculiar que presentan los materiales con estructura de hidróxido doble laminar, es que después de someterse a calcinación pueden recuperar su estructura original. A este fenómeno se le conoce como efecto memoria y es posible observarla en los hidróxidos dobles laminares

calcinados, al adicionarle una disolución que contenga un anión [6-8].

2. Sección Experimental

2.1 Síntesis

2.1.1 Hidróxido doble laminar Mg/Cr

Se preparó una solución de 12.8g de $Mg(NO_3)_2$ y 10.1g de $Cr(NO_3)_3$ en 25 mL de agua desionizada, la cual se adicionó gota a gota durante 3 horas a una solución acuosa de 7g de NaOH y 4.8g de Na_2CO_3 en 35 mL de agua desionizada, agitando vigorosamente hasta obtener un gel color café. El gel obtenido se colocó en un baño de aceite a 60°C durante 24 horas, se dejó enfriar y se efectuaron lavados con agua desionizada hasta llegar a pH 8, después se secó en una estufa durante 18 horas a 120 °C.

2.1.2 Reacción de Epoxidación

En un tubo de microondas provisto de una barra magnética se colocó chalcona 97 % (50 mg, 0.24 mmol), HDL Mg/Cr (50mg), peróxido de hidrogeno al 30% (2 mL) y disolvente (2mL). El tubo de reacción se colocó a temperatura ambiente durante 15 minutos.

2.2 Caracterización

2.2.1 Hidróxido doble laminar Mg/Cr

El hidróxido doble laminar, se caracterizó por difracción de rayos X, de acuerdo al difractograma (Fig. 2) del HDL-Mg/Cr seco, el material muestra los planos (0 0 3), (0 0 6), (0 1 2), (0 1 5), (0 1 8), (1 1 0) y (1 1 3), similares al modelo de hidrotalcita Mg/Al. Mediante la Ley de Bragg se

determinaron las distancias interplanares, obteniendo distancias de 7.4 a 1.4 Å.

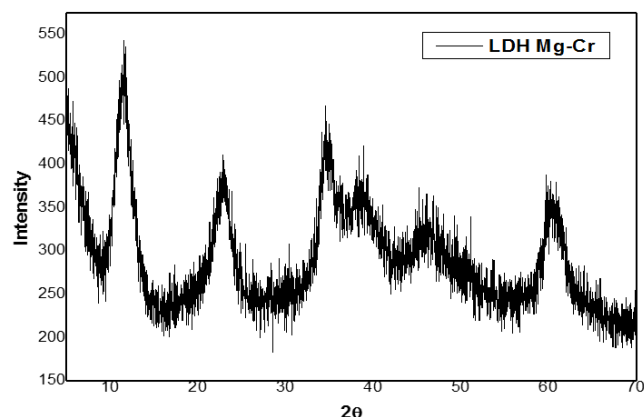


Figura 2. Difractograma del HDL-Mg/Cr seco

2.2.2 Epóxido

El epóxido se caracterizó por ^1H -RMN y ^{13}C -RMN. El producto muestra los picos característicos atribuidos a los hidrógenos del éter cíclico en 4.32 y 4.10 ppm en el espectro de ^1H -RMN (Fig. 3a), mientras que en el espectro de ^{13}C -RMN (Fig. 3b) aparecen las señales del carbono del grupo carboxilo, en 193.07 ppm, y los carbonos del éter cíclico, en 76.77 y 59.36 ppm.

3. Resultados

En la Tabla 1 se muestran las reacciones que se llevaron a cabo, como blanco se utilizó acetonitrilo, DMF, tolueno y metanol-agua. En el ensayo A se obtuvo 4% de rendimiento y en el ensayo B se obtuvo 7% de rendimiento del epóxido,

mientras que en los ensayos C y D no se obtuvo epóxido. Cabe destacar que, en ambos ensayos, se recuperó chalcona.

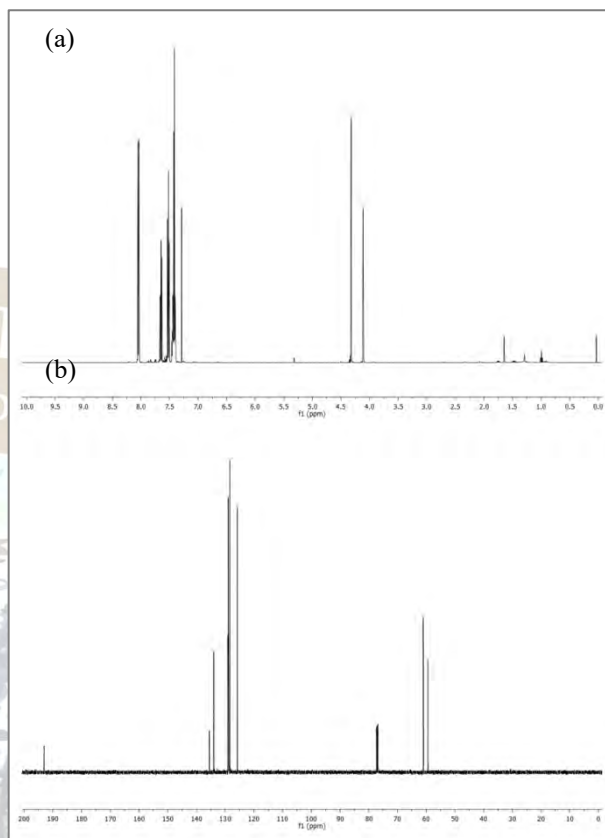


Figura 3. (a) Espectro ^1H -RMN del Epóxido. (b) Espectro ^{13}C -RMN del Epóxido

Tabla 1. Síntesis de epóxidos sin catalizador ^a

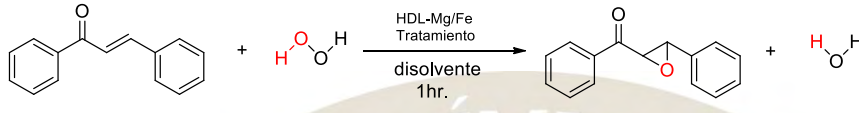
Ensayo	Disolvente	Tratamiento	Tiempo / h	Chalcona ^b / %	Epóxido ^b / %
A	Acetonitrilo	TA	3	68	4
B	DMF	TA	3	63	7
C	Tolueno	TA	24	93	-
D	MeOH-Agua	TA	24	89	-

^a Chalcona 97 % (0.24 mmol), H_2O_2 30 % (2 mL) y disolvente (1 mL)

^b Rendimientos aislados por cromatografía en columna

El HDL-Mg/Cr seco, se utilizó como catalizador en la oxidación de chalcona, empleando diversas condiciones (Tabla 2). En los ensayos 1 y 2, se irradió con luz $h\nu$ y se agitó durante una hora, en estos casos no se obtuvo el producto deseado, cuando se calentó a 80 °C se obtuvo 4 % de rendimiento cuando se utilizó DMF como disolvente (tabla 2, ensayo 3), y al utilizar acetonitrilo no se obtiene epóxido (tabla 2, ensayo 4). En los ensayos 5 y 6 se agitó a temperatura ambiente durante una hora, En este caso, cuando se utilizó DMF se obtuvo 53 % de rendimiento del compuesto de interés, y al utilizar acetonitrilo se obtuvo un 37 % de rendimiento del epóxido.

Tabla 2. Condiciones de reacción y resultados de la epoxidación catalizada por HDL-Mg/Cr ^a



Ensayo	Disolvente	Tratamiento	Chalcona ^b / %	Epóxido ^b / %
1	Acetonitrilo	$h\nu$	89	-
2	DMF	$h\nu$	87	-
3	Acetonitrilo	80°C	87	-
4	DMF	80°C	79	-
5	Acetonitrilo	T. A.	22	37
6	DMF	T. A.	17	53

^a Chalcona 97 % (0.24 mmol), HDL Mg/Cr (50 mg), H₂O₂ 30 % (2 mL) y disolvente (1 mL)

^b Rendimientos aislados por cromatografía en columna

4. Conclusiones

Se logró sintetizar el epóxido utilizando como catalizador un hidróxido doble laminar de Mg/Cr. Si bien los rendimientos de la epoxidación no son excelentes, cabe resaltar que es la primera vez que se oxida un alqueno en presencia de este hidróxido doble laminar, lo que abre la posibilidad de estudiar el proceso de epoxidación con otros tipos de hidrotalcitas.

5. Referencias

- [1] K. Tadanaga, Y. Furukawa, A. Hayashi, M. Tatsumisago, Direct ethanol fuel cell using hydrotalcite clay as a hydroxide ion conductive electrolyte, *Adv. Mater.* 22 (2010) 4401-4404
- [2] Cruz G. D. Y., González O. R., Ángeles B. D., Negrón S. G. E., Santillan R. (2013). The activity of Mg/Al reconstructed Hydrotalcites in the Microwave-Assisted Synthesis of 2-Mercaptobenzimidazole and its Alkylated Derivatives, *Synthesis*, 45: 3281-3287.
- [3] Lewin Y., Yarmo M. A., Yaakob Z., Bakar M. A., Daud W. R. W. (2001). Synthesis and characterization of Cu-Al layered double hydroxides, *Materials Research Bulletin*, 36: 193-198
- [4] Ambrogi V., Fardella G., Grandolini G., Nocchetti M., Perioli L. (2003). Effect of hydrotalcite-like compounds on the aqueous solubility of some poorly water-soluble drugs, *Journal of Pharmaceutical Sciences*, 92, 1407-1418
- [5] Negrón G., Soto L., Guerra A., Lomas L., Méndez J. (2000). Preparación de hidrotalcitas mediante radiación de microondas. Evaluación de la actividad catalítica, *Revista de la Sociedad Química de México*, 44, 251-256.
- [6] Palomeque, J., López, J., Figueras, F. (2002). Epoxydation of Activated Olefins by Solid Bases, *Journal of Catalysis*, 211, 150-156.
- [7] Palomeque, J., Figueras, F., Gelbard, G. (2006). App. Cat. A, Epoxidation with hydrotalcite-intercalated organotungstic complexes, 300, 100-108.
- [8] Ionescu, R., Dumitru, O., Birjega, R., Zăvoianu, R., Angelescu, E. (2009). Epoxidation of Cyclohexene with H₂O₂ and Acetonitrile Catalyzed by Mg-Al Hydrotalcite and Cobalt Modified Hydrotalcites.

UTILIZACIÓN DE ARCILLAS TIPO SAPONITA DOPADAS CON CU Y CU/MG COMO ANTIMICROBIANO

¹Solano Ramírez Nereida, ²Soto López Ismael, ³Meléndez Balbuena Lidia, ⁴Jiménez Hernández Abraham, ⁵Aguilar Carrasco Luis Ángel ⁶Muñoz Ávila Susana

¹ Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, Departamento de Química Inorgánica Ext 7376. Avenida San Claudio No. 105H., Puebla, Puebla. C.P. 72000. México. Email: ¹nellybeautiful@hotmail.com, ² issolo2015@yahoo.com, ³lmbalbuena@hotmail.com, ⁴alukar3@hotmail.com, ⁵qluis82@gmail.com, ⁶charito_ms_@hotmail.com.

RESUMEN

En la estructura de la saponita se adiciona Cu el cual otorga propiedades bactericidas a este material. Se ha demostrado que el Cu es un inhibidor natural del crecimiento de microorganismos, esto resulta interesante para el proyecto ya que al realizar la síntesis de Saponita dopada con Cu y Mg se obtienen mayores beneficios de esta arcilla.

Introducción

Actualmente existe una amplia gama de investigaciones sobre materiales sólidos que puedan ser aplicados en catálisis, en almacenamiento molecular, en separación y purificación de líquidos y de gases, entre otros. Dentro de las nuevas clases de sólidos porosos que han surgido desde hace mucho tiempo, como es el caso de las zeolitas modificadas y sintéticas o las arcillas, se seleccionó a las arcillas tipo saponita con características ácidas, la hidrotalcita con características básicas y la hidroxiapatita que de acuerdo a su composición puede tener ambas. Dichos materiales pueden ser modificados en su composición para direccionar sus propiedades a una actividad antibacteriana.

Las arcillas forman parte de un grupo de materiales con importantes aplicaciones industriales, dentro de los materiales arcillosos, las saponitas han sido las que mayor atención han recibido, principalmente para ser utilizadas como catalizadores. Hoy en día los usos antimicrobianos del cobre se han expandido hasta incluir fungicidas, medicinas antimicrobianas, productos de higiene oral, aparatos médicos higiénicos, antisépticos y una gran cantidad de aplicaciones útiles. Con la incorporación del cobre a la estructura de la saponita se plantea cambiar sus propiedades químicas, para así obtener en este tipo de arcilla, un efecto antibacteriano.

Metodología

Elaboración de Sensidiscos de saponita de cobre método 1

Debido a las propiedades de la saponita de cobre, para realizar la prueba de inhibición de las bacterias se tuvo que hidratar esta arcilla con agua desionizada para así poder comprimirse en el molino de bolas (Figura 1). Posteriormente se obtiene un comprimido con un diámetro igual a 1.5 cm., a partir de esto se cortan 3 sensidiscos con un diámetro de 0.5 cm. En esta parte del proyecto se utilizaron 16 sensidiscos (Figura 2), 8 de los cuáles se realizaron a una concentración de Cu: 5.67 y el resto a una concentración más baja de Mg-Cu 1:1. Estos sensidiscos fueron secados en la estufa a una temperatura de 72° C, después fueron pesados con la finalidad de obtener un peso estándar para realizar la prueba, el peso utilizado de los sensidiscos fue de 0.01800 g.

Elaboración de Sensidiscos de saponita de cobre y magnesio Metodo 2

Al tener terminada la síntesis, hidrotalcita Mg/Al con una relación metálica molar de 2 y a un pH de 11 empleando el método de irradiación con microondas. Se procedió a la elaboración de sensidiscos impregnados con este material sus características fueron:

La técnica utilizada fue de impregnación en solución, durante 24 horas a una temperatura de 320, para obtener un desecado uniforme y una impregnación completa, el resultado fueron discos, con las características ya mencionadas, presentando una rigidez y en caso del Cu/Mg, una coloración azul clara (Figura 3).

Una vez verificando y estandarizando la metodología de obtención, estabilidad y calidad de los sensidiscos, se procedió a la utilización de los mismos para comprobar la actividad anti microbiana. Le a este material

Técnicas de Aislamiento y Recuento

Existen diversos métodos para conseguir la separación, la mayoría de ellos se basan en la inmovilización y separación de las células microbianas en la superficie de unos cultivos sólidos. Al colocar (estriar) una célula bacteriana o una levadura en un lugar del medio de cultivo, ésta quedará inoculada en ese lugar, por la absorción de los nutrientes o los inhibidores tendremos el desarrollo del microorganismo deseado.

Las nuevas células permanecerán inmóviles y tras sucesivas generaciones conformarán lo que denominamos una "colonia" que no es más que un montón de células derivadas de una sola célula madre inicial, es decir, un clon de la bacteria o levadura depositada al sembrar. Esta colonia es visible y presenta diferentes características según el microorganismo. Esto nos permite distinguir las diferentes poblaciones microbianas que se encuentran en la muestra y separarlas transfiriendo una colonia de cada tipo a un nuevo medio de cultivo, a estos cultivos los consideraremos "puros ya que sólo tendremos un tipo microorganismo. (El fundamento es válido teniendo en cuenta sólo microorganismos cultivables)

Métodos de Siembra

Sembrar: Es colocar el material bacteriológico en el medio de cultivo para promover su crecimiento, desarrollo y posteriormente su multiplicación. Las siembras pueden ser: Primarias: cuando el material es inoculado en los medios por primera vez, Secundaria: cuando el material a inocular procede de una siembra primaria.



Figura 1 Molino de bolas para hacer sensidiscos



Figura 2 Sensidiscos de saponita de Cu



Figura 3 Sensidiscos de saponita de Cu

Una vez terminada la inoculación se procede a la colocación de los discos para demostrar la actividad, anti-microbiana (figura 4/5)

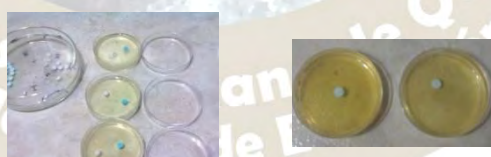


Figura 4/5 Sensidiscos de saponita de Cu/Mg

Resultados y discusión

La utilización de hidrotalcita con Cu con una relación metálica molar de 1/1 y a un pH de 11 empleando el método de irradiación con microondas (Figura 6-7) nos permitió observar una buena imbibición microbiana dado a las propiedades bactericidas del Cu demostrando ser efectivo con las cepas seleccionadas (Tabla 1). Saponita Cu/Mg con una relación metálica molar de 2/1, nos da un resultado óptimo de inhibición dado que al agregar Mg potenciamos el efecto bacteriostático generando halos de inhibición bien delimitados y marcados (Tabla 2), mediante esta técnica, aseguramos que nuestro material presenta características idóneas para la inhibición bacteriana (figuras 8-9-10).

Escherichia coli	
Concentración Cu: 5.67	Concentración Cu 1:1
1.7 cm.	1.4 cm.
1.2 cm.	1.0 cm.

Tabla 1 Inhibición de Escherichia coli Cu



Figura 6-7 Sensidiscos de saponita Cu

Staphylococcus Aureus	Streptococcus	Pseudomonas Aeruginosa
1.75	2.0	2.1
2.0	2.1	2.4
1.98	1.9	2.1
1.8	1.75	1.9

Tabla 2 Inhibición de Cu/Mg



Figuras 7-8-9

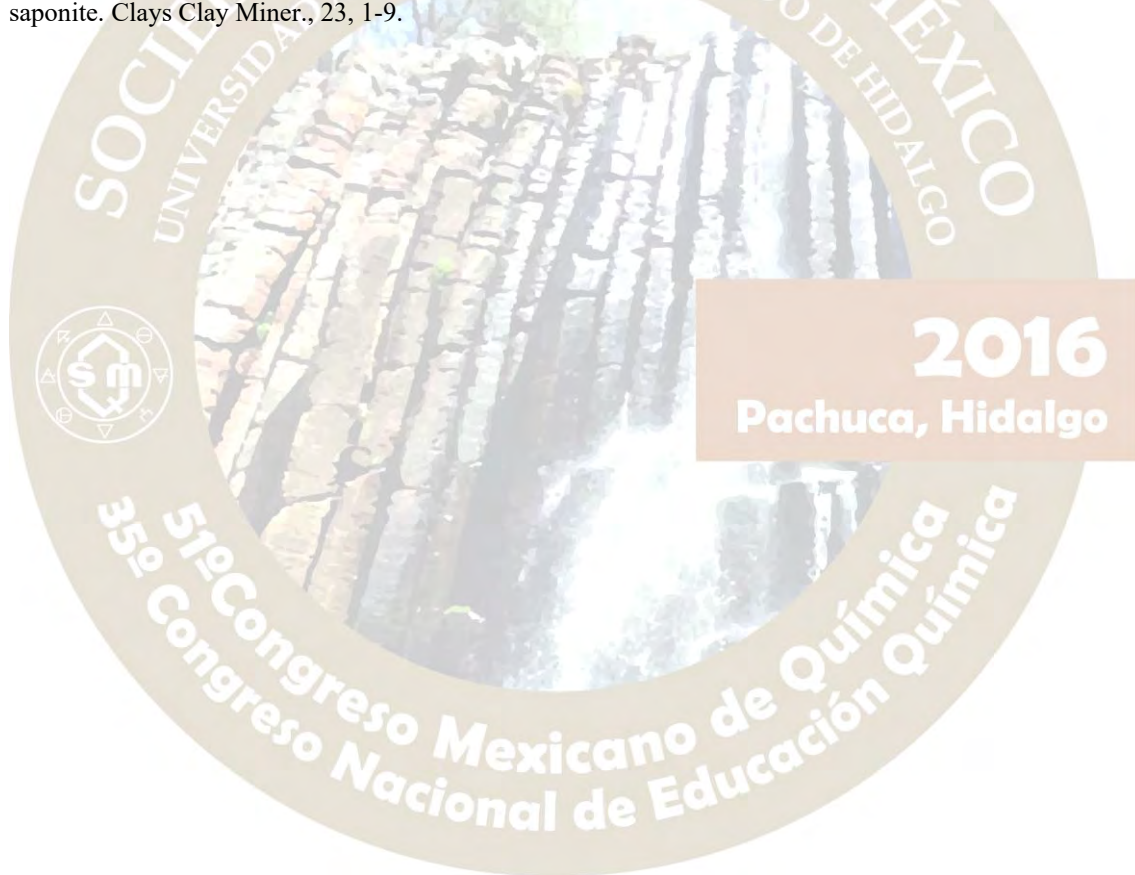
Conclusiones

La saponita de cobre presentó propiedades bactericidas para las cepas *Escherichia coli* y *Salmonella* spp., ya que se observaron distintos halos de inhibición para las dos concentraciones utilizadas. A la concentración de Cu: 5.67 se obtuvieron halos de inhibición con diámetros mayores que cuando se utilizó la concentración Mg-Cu 1:1 donde los halos eran de menor tamaño.

BIBLIOGRAFIA

- 1.-Calvo, J. P.; Alonso, A. M. Y García del Cura, M. A. (1989). Models of Miocene marginallacustrine sedimentation in the Madrid Basin (Central Spain). *Palaeogeog., Palaeoclim., Palaeocol.*, 70,199-214.
- 2.-Bisio, C., Gatti, G., Boccalesri, E., Marchese, L., Superti, G.B. (2008): Understanding physicochemical properties of saponite synthetic clays. *Microporous Mesoporous Mater.*, 107, 90-101.
- 3.-Brewer, R. (1976). Fabric and mineral analysis of soils. R. E. Krieger Publ. Co., Huntington, Nueva York, 482 págs.
- 4.-Brindley, G.W., Brown, G. (1980): Crystal structures of clay minerals and their X-ray identification. Editado por G.W. Brindley y G. Brown. Mineralogical Society, Londres.
- 5.-Fusetani N. and Clare A.S. (2006). Antifouling Compounds. Germany: Springer Berlin
- 6.-Heidelberg Fraga B.M. (1998). Natural sesquiterpenoids. *Natural Product Report.*, 14: 73-92
- 7.-García Martos P, Paredes Salido F, Fernández del Barrio M.T (1994) Microbiología clínica práctica, Editorial Servicio Publicaciones UCA
- 8.-Gómez Omil DE Monzón M.C (2006) TÉCNICAS BACTERIOLÓGICAS BÁSICAS SEMINARIO MICROBIOLOGÍA GENERAL. Editorial UNAM México,
- 9.-Greenberg E.P. (2003). Bacterial communication and group behavior. *The Journal of Clinical Investigation.*, 112: 1288-1290.
- 10.-Heidelberg J.F., Heidelberg K.B. and Colwell R.R. (2002). Seasonality of Chesapeake Bay bacterioplankton species. *Applied and Environmental Microbiology.*, 68: 5488-5497.
- 11.-Hellio C. and Clare A.S., Marechal J.P., Véron B., Bremer G., and Le Gal Y. (2004). Seasonal variation of antifouling activities of marine algae from the Brittany Coast (France) *Marine Biotechnol.*, 6: 67-82

- 12.-J. Tortora G, Berdell R. Funke, Case Christine L. (2012) Introducción a la microbiología (Ed 2), Editorial EUNED, México
- 13.-Kawi, S., Yao, Y.Z. (1999): Saponite catalysts with systematically varied Mg/Ni ratio: synthesis, characterization, and catalysis. *Microporous Mesoporous Mater.*, 33, 49-59.
- 14.-Lewis, Al, and Keevil; C.W. (2004). The Viability of Antimicrobial Copper as a Hygienic Material for HVAC System Components; a white paper for Copper Development Association Inc. and International Copper Association. Ltd.
- 15.-Lewis, Al (en revisión), The Antimicrobial Viability of Copper Alloys fo Inhibit Cross-Contamination in the Healthcare and Food-Processing Industries: a white paper for Copper Development Association Inc. and International Copper Association, Ltd; (contiene una lista de referencia exhaustiva de los trabajos de investigación y de los artículos periodísticos examinados)
- 16.-Prihod'ko, R., Hensen, E.J.M., Sychev, M., Stolyarova, I.(2004): Physicochemical and catalytic characterization of nonhydrothermally synthesized Mg-, Ni- and Mg-Ni-saponite-like materials. *Microporous Mesoporous Mater.*, 69, 49-63.
- 17.-Ramírez L, Gonzáles Gómez A. Ávila de Navia (2012) BACTERIOLOGIA CLINICA TAXONOMIA BASICA, Editorial Universidad colegio Mayor De Cundinamarca Corrales
- 18.-Suquet H., de la Calle C., Pezerat, H. (1975) *Rev* (2015): Swelling and structural organization of saponite. *Clays Clay Miner.*, 23, 1-9.



PELÍCULAS DE REDES METAL ORGÁNICAS SOBRE CELULOSA

Liza Yazmin Sánchez Mejía¹, Walter Bautista Aguilar^{2, 3}, Lilian A. Jiménez Martínez², Víctor Varela Guerrero^{2, 3}, María Fernanda Ballesteros Rivas^{2, 3}

¹ Universidad del Valle de México, Avenida las Palmas Poniente No. 439 San Jorge Pueblo Nuevo, C.P. 52164, Metepec, Estado de México

² Universidad Autónoma del Estado de México, Facultad de Química. Paseo Colón S/N, Residencial Colón, 50120 Toluca de Lerdo, México.

³ Centro Conjunto de Investigación en Química Sustentable UAEM-UNAM. Carretera Toluca-Atlacomulco, km. 14.5, Toluca, Estado de México, C.P. 50200.

*E-mail address: lizay_sanchezm@hotmail.com

Resumen

Las redes Zeolíticas de Imidazolatos (ZIF) pertenecen al subgrupo de los materiales denominados redes metal-orgánicas (MOF), cuya estructura está formada por centros metálicos unidos a ligantes orgánicos, generando un cristal microporoso, se han realizado estudios de formación de membranas de cristales ZIF's sobre diferentes tipos de soportes tales como alfa-alúmina, polímeros, entre otros. En este trabajo se presenta la síntesis de ZIF-8 mediante el método de crecimiento *In situ* en un soporte de celulosa para llevar a cabo un estudio de la interacción entre la celulosa y cristales de ZIF-8, para una futura aplicación en la separación y almacenamiento de gases.

1. Introducción

La celulosa es el principal componente de las paredes celulares de los árboles, otros materiales que contienen celulosa son los residuos orgánicos, plantas de agua y pasto. Desde el punto de vista industrial, la celulosa, químicamente es uno de los biopolímeros más comunes, que han sido utilizados como materia prima extraída de la madera de los árboles, como lino, cáñamo, sisal, algodón en diferentes aplicaciones: fabricación de papel, industria textil, industria química y materiales.⁴

Las redes metal orgánicas o MOF (por sus siglas en inglés) son materiales cristalinos porosos que consisten en iones metálicos interconectados por enlaces orgánicos. Estos tienen numerosas aplicaciones entre ellas, por ejemplo en separación de gases mediante adsorción y/o almacenamiento. Las redes Zeolíticas de Imidazolatos (por sus siglas en inglés ZIF's) son un importante subgrupo de los MOFs, que consiste en estructuras 3D formadas por fragmentos tetraédricos de centros metálicos enlazados a imidazolatos que asemeja la topología de zeolita con un tamaño de poro de 0.2 a 1.5 nm. Presentan una alta estabilidad térmica y química, aunado a una amplia variedad de topologías, tales como ZIF-7, ZIF-8; los ZIF's son materiales potencialmente atractivos para separaciones moleculares, debido a su distribución del poro y vías de difusión para ciertas moléculas para la separación de algunas mezclas como gases.¹

Las topologías de los ZIF's son conocidas como SOD (sodalita, mineral Tectosilicato), el cual pertenece a un sistema de cristalización cubica. El ZIF-8 se forma a partir de iones de zinc coordinados con cuatro anillos de Imidazolatos, que se asemejan a los enlaces de los átomos de silicio y aluminio que se unen de manera covalente mediante puentes de oxígeno en las zeolitas (de manera natural), formando así una estructura cristalina, además presentan un poro de tamaño reducido útil para la separación de hidrógeno como una de sus principales aplicaciones..²

El crecimiento *In situ* en las membranas ZIF consiste en una capa policristalina que se hace crecer sobre una superficie químicamente modificada, en este método los soportes son preparados con los iones metálicos de las moléculas del ligando, este proceso es conocido como funcionalización seguido de una síntesis hidrotérmica.³

El presente trabajo tiene la finalidad de llevar a cabo la síntesis de Redes Zeolíticas de Imidazolatos (ZIFs) mediante el método de cristalización *In situ* bajo condiciones controladas (120° C), empleando un soporte de material orgánico, en este caso la celulosa, la cual es muy fácil de adquirir en árboles, cartón o papel.

Materiales y métodos

Materiales

Cloruro de Zinc, Formato de Sodio, 2- Metimidazol, Metanol, Celulosa

Preparación del Soporte

0.54 g de celulosa se compactaron a una presión de 25 toneladas para formar un soporte de celulosa con un diámetro de 2.2 cm y un espesor de 0.3 cm.

Modificación del Soporte de celulosa

Para la funcionalización del soporte, se preparó una solución con 1.54 g de 2-metimidazol y 25 mL de metanol, la cual se mantuvo en agitación continua por 20 min. a temperatura ambiente. Esta solución se adiciónó sobre la superficie del soporte de celulosa cubriéndolo en su totalidad, a una temperatura controlada de 159°C por 10 min., permitiendo la evaporación de la solución ligante. Este procedimiento se realizó 6 veces.

Crecimiento de ZIF-8 en el soporte de celulosa

Se preparó una solución con 0.35 g de cloruro de zinc, 0.41 g de 2- metimidazol, 0.25 g de formato de sodio y 20 mL de metanol, se mantuvo en agitación por 20 min a temperatura ambiente; en un reactor fueron colocados el soporte de celulosa de manera vertical junto con la solución a una temperatura de 120 °C por 4 horas. Posteriormente fue enfriado a temperatura ambiente, el soporte se dejó secar a 40 °C por 24 horas para su futura caracterización por difracción de rayos x (XRD) y microscopio electrónico de barrido (SEM).

2. Discusión de resultados

Mediante el método de crecimiento *In situ* se obtuvo una membrana de celulosa con una película uniforme de cristales, para la confirmación de la presencia de ZIF-8 se realizó la caracterización con difracción de rayos-X, en la Fig.1 se encuentra el difractograma, donde se observa la celulosa sin el crecimiento de ZIF-8 presenta una fase característica de este, de igual manera en el difractograma, se encuentra la fase de la membrana de celulosa con ZIF-8, en este se logra observar la fase característica de la celulosa, así mismo los picos que comparados con el ZIF-8 simulado nos indica la presencia de ZIF-8.

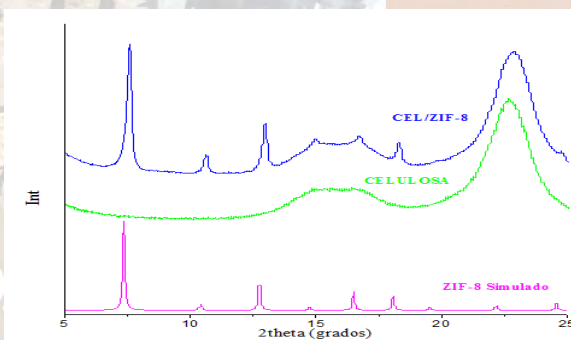
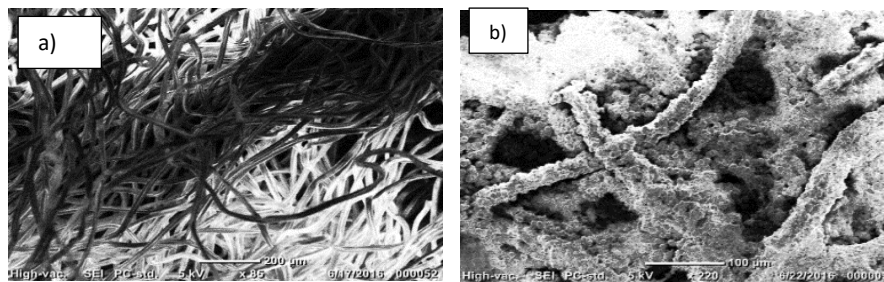


Fig.1 Difracción de rayos-x

La formación y el crecimiento de ZIF-8 en la membrana de celulosa fue confirmada mediante el microscopio electrónico de barrido (SEM) como se muestra en la figura 2, como se puede observar en la figura 2b, no se presentó espacios entre los cristales, por lo que este crecimiento fue de manera uniforme, obteniendo cristales con una morfología cubica, y un tamaño de 6.18 μm .

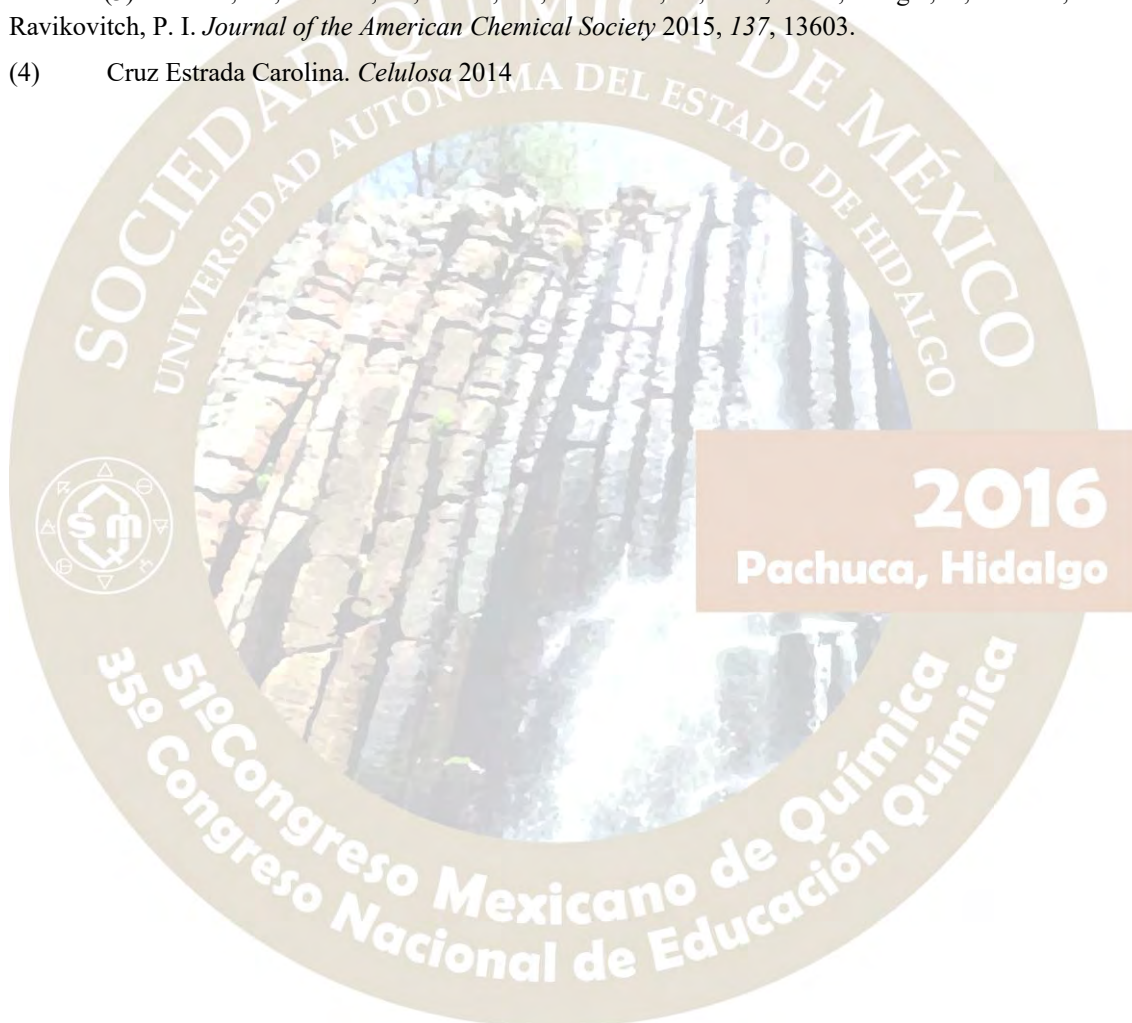


4.- Conclusión

Se obtuvo una membrana de celulosa con un buen crecimiento de cristales ZIF-8, por lo que el siguiente paso en esta investigación es lograr el crecimiento uniforme de los cristales sobre la celulosa y desarrollar pruebas de permeación para evaluar la selectividad de la celulosa con ciertos gases.

5.- Bibliografía

- (1) McCarthy, M. C.; Varela-Guerrero, V.; Barnett, G. V.; Jeong, H.-K. *Langmuir* 2010, 26, 14636.
- (2) Chen, B.; Yang, Z.; Zhu, Y.; Xia, Y. *Journal of Materials Chemistry A* 2014, 2, 16811.
- (3) Du, Y.; Wooler, B.; Nines, M.; Kortunov, P.; Paur, C. S.; Zengel, J.; Weston, S. C.; Ravikovitch, P. I. *Journal of the American Chemical Society* 2015, 137, 13603.
- (4) Cruz Estrada Carolina. *Celulosa* 2014



SÍNTESIS ASISTIDA POR MICROONDAS DE NANOPARTÍCULAS DE SiO₂ COMO NANOACARREADOR DE CEFALEXINA

Xoxocotla Tenorio Ricardo Andrés¹, Espinoza Dueñas Karla Alejandra¹, Rivero Espejel Ignacio Alfredo¹, Murillo Juan¹, Airam Espinoza¹,
Cornejo Bravo José Manuel².

¹Centro de Graduados e Investigación en Química, Tecnológico Nacional de México, Instituto Tecnológico de Tijuana, C.P. 22500 Tijuana, B.C., México.

²Facultad de Ciencias Químicas e Ingeniería-UABC. Calzada, Universidad 14418 Parque Industrial Internacional Tijuana, C.P. 22390 B.C., México.

tenoriorichi@gmail.com irivero@tectijuana.mx karla.espinoza@tectijuana.mx

Resumen

En este trabajo de investigación se desarrolló un método de síntesis en un solo paso de nanopartículas de SiO₂ funcionalizadas con cefalexina mediante el método de Sol-Gel y la asistencia de microondas (2 min, 86 W, 100 °C) obteniendo nanopartículas con morfología esférica de tamaños entre 80 a 100 nm, con una estabilidad termogravimétrica a 298 °C y una cinética de liberación controlada por un periodo de siete días con diversos niveles de pH (2,7 y 9).

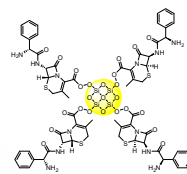


Figura 1. Nanopartículas de SiO₂-Cefalexina

Introducción

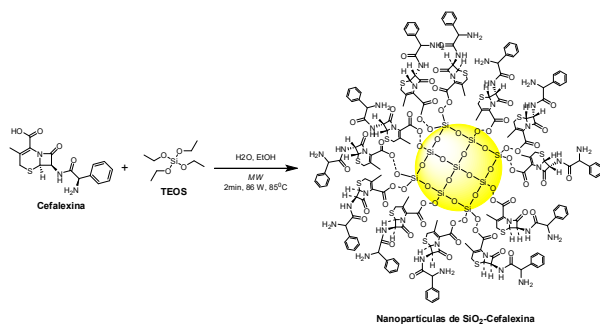
Uno de los objetivos del área de la nanomedicina es la creación de nuevos nanomateriales, que permitan mejorar el transporte de fármacos o moléculas biológicas para el tratamiento o diagnóstico de enfermedades. Esto es uno de los grandes retos que la nanotecnología está dispuesta a afrontar. Debido a estos hechos se están investigando nuevas oportunidades para la creación de estos nanomateriales, además de caracterizar, manipular y organizar la materia de manera sistemática en una escala nanométrica. Las nanopartículas de SiO₂ han atraído la atención de la comunidad científica debido a sus extraordinarias propiedades fisicoquímicas, mecánicas, estabilidad química alta, biocompatibilidad y versatilidad sintética.

La preparación de materiales nano-estructurados desarrollados para distintas aplicaciones tecnológicas, tiene índices altos de demanda en la actualidad, especialmente aquellos relacionados con el campo de la medicina, son los que provocan mayor interés. Valiéndose de la versatilidad y biocompatibilidad del SiO₂, se desarrolló un recubrimiento por medio de la novedosa técnica de microondas, que permita liberar un antibiótico de forma prolongada, con el fin de reducir o eliminar por completo el riesgo de infección bacteriana.

Metodología

La síntesis de nanopartículas de SiO₂ representada en el Esquema 1, se realizó mediante el método de Sol-Gel mediante la técnica de microondas, colocando en un vial de microondas la cefalexina (10.24 mg, 1.60x10⁻³ mmol), agua desionizada (250 µl) y etanol (140 µL). Posteriormente, la mezcla de reacción se colocó en ultrasonido por un periodo de 15 minutos para lograr la disolución completa y así evitar cualquier instauración presente. Finalmente, se agregó al vial de microondas el TEOS (120 µL) para colocar la reacción en el equipo de microondas durante un periodo de 2 minutos, una potencia de 86 W y una temperatura de 85 °C.

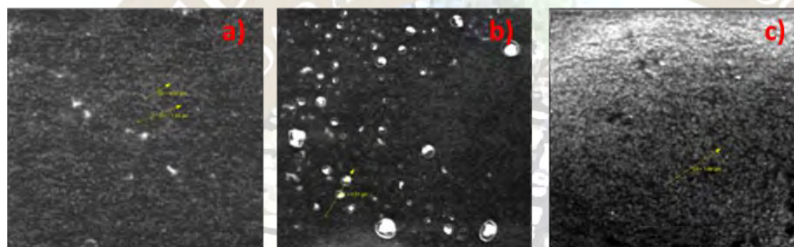
Esquema 1. Funcionalización de nanopartículas de SiO₂ con Cefalexina.



Discusión de Resultados

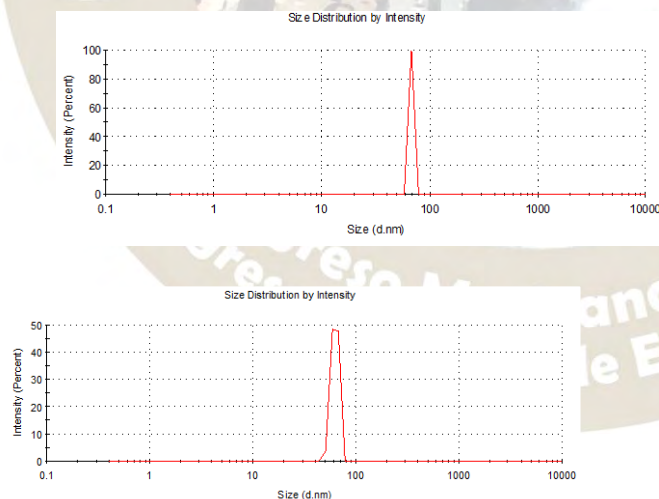
En el análisis de microscopía electrónica de barrido (SEM) de campo oscuro representado en la Imagen 1, se observaron las nanopartículas de SiO₂ con una morfología esférica a diferentes niveles de pH, sobrepuestas en placas de Carbono.

Imagen 1. Micrografías SEM de nanopartículas de SiO₂ sintetizadas con a) pH=2, b) pH=7 y c) pH=9.



En los espectros de dispersión de luz dinámica (DLS) representados en la Figura 1 se obtuvieron tamaños de aproximados de 80-100nm de las nanopartículas de SiO₂.

Figura 1. Espectros de DLS de nanopartículas de SiO₂.

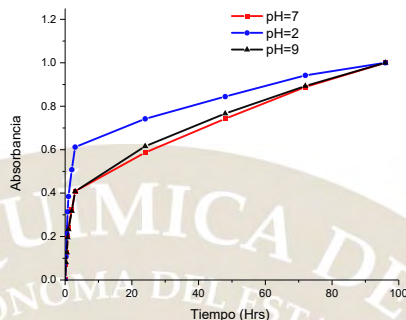


Se realizó las liberaciones de la cefalexina encapsulada en las nanopartículas de SiO₂ para determinar una correlación, sobre el tamaño de la nanopartícula y la cinética de liberación del antibiótico a través de los diferentes niveles de pH.

2016
Pachuca, Hidalgo

La liberación del antibiótico representado en la Figura 2 de las nanopartículas de SiO₂ funcionalizadas con Cefalexina, se realizó *in vitro* a 37°C utilizando una solución amortiguadora de fosfato salino con un pH fisiológico y 10mg de nanopartículas de SiO₂-Cefalexina, los cuales se introdujeron en una bolsa de diálisis con solución amortiguadora de fosfato salino (50 mL) y agitación constante durante un periodo de 5 días. La liberación del antibiótico se monitoreo por UV-visible tomando alícuotas de 5 mL de la solución de diálisis obteniendo una longitud de onda de 262 nm correspondiente a la longitud de la Cefalexina.

Figura 2. Liberación de la Cefalexina funcionalizada en nanopartículas de SiO₂.



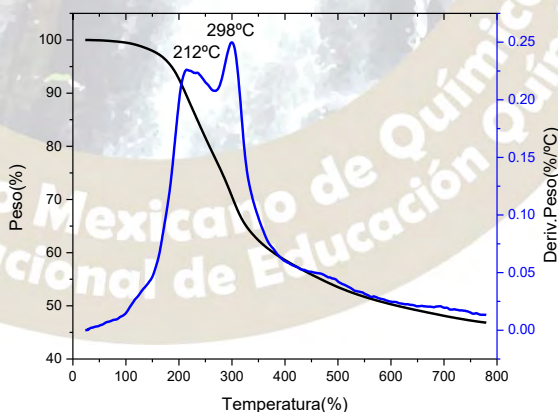
Como se puede observar en la Figura 5 las nanopartículas de SiO₂ funcionalizadas con cefalexina, muestran que a condiciones de acidas tienen una respuesta mucho más prolongada que a diferencia de las otras nanopartículas encapsuladas. La fármaco-cinética demostró de que las liberaciones de SiO₂-Cefalexina con diferentes niveles de pH (2,7 y 9) es de orden mixto representada en la Ecuación 1.

Ecuación 1. Ecuación de Michelis-Menten

$$\frac{dc}{dt} = -V_{max} * \frac{c}{k_m} + c$$

También se realizó un análisis termo-gravimétrico (TGA) representado en la Figura 3 para conocer la estabilidad de las nanopartículas con pH = 2. La degradación de la cefalexina funcionalizada mostro, que a 212°C el antibiótico pierde el 22.5% de su peso y en 298°C el 25%.

Figura 3. Análisis de termo-gravimétrico de las nanopartículas funcionalizadas con cefalexina a pH = 2.



Conclusiones.

- Se logró el encapsulamiento de cefalexina en las nanopartículas de SiO₂ mediante el método asistido de microondas.
- Se conservó la estructura-actividad de la cefalexina durante el proceso de Sol-Gel en microondas.
- Se observó una correlación entre la morfología de las nanopartículas y la liberación de fármaco.

Bibliografía

1. Basaldella, E. I.; Legnoverde, M.; *Sol. Gel. Sci. Technol.*, **2010**, *56*, 191-196.
2. Corradi, A.B.; Bondioli, F.; Ferrari, A.M.; Focher, B.; Leonelli, C.; *Power Technol.*, **2006**, *167*, 45-48.
3. Bahadur, N.M.; Furusawa, T.; Sato, M.; Kurayama F.; Siddiquey I.A.; Suzuki N.; *J. Colloid Interface Sci.*, **2011**, *355*, 312-320.







SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE UNA BIO-RED METAL-ORGÁNICA (BIOMOF) ANIÓNICA.

Gibran Bautista-Vázquez¹⁻⁴, César González-González¹⁻², Iván Germán-Ramos¹⁻², Janeth Victoria-Ayala¹⁻², Fernando Romero-Romero¹⁻³, Rubén A.-Toscano³, Víctor Varela-Guerrero¹⁻², María Fernanda Ballesteros-



Rivas¹⁻²

¹Centro Conjunto de Investigación en Química Sustentable UAEM-UNAM

²Universidad Autónoma del Estado de México, Facultad de Química, Paseo Colón S/N, Residencial Colón, 50120 Toluca de Lerdo, México.

³Instituto de Química UNAM, Circuito Exterior, C.P. 04510, Ciudad Universitaria, Insurgentes Sur, D.F.

⁴Universidad del Valle de México, Av. las Palmas No. 439, San Jorge Pueblo Nuevo, 52164 Metepec, México.

e-mail: gibrankadt@hotmail.com

Resumen

Las Redes Metal Orgánicas (MOF) han recibido mucha atención especialmente por tener la propiedad de ser estructuras altamente porosas. En este trabajo presentamos una Bio-Red Metal-Orgánica a partir de Zinc, Adenina y Ácido Trimésico, juntos forman una estructura cristalina con dos tipos de poros, en uno de ellos se encuentra un nitrógeno de adenina dirigido hacia la parte interna del poro, se caracterizó por medio de difracción de rayos X de monocristal, DRX (Difracción de Rayos), SEM (Scanning Electronic Microscopy), Infrarrojo (IR) y Análisis termogravimétrico (TGA), además se crecieron cristales del Biomof sobre soportes de alfa alúmina por el método de crecimiento “in-situ” para la formación de una membrana que pueda ser utilizada en adsorción y separación de gases.

Introducción

El campo de la investigación de materiales microporosos se ha visto revolucionado con el descubrimiento de las Redes Metal-Orgánicas³ (MOFs por sus siglas en inglés), Omar M. Yaghi fue el primero en sintetizar este material y con esto, permitieron el desarrollo nuevos materiales con diferentes propiedades⁴, ya que estos compuestos permiten la adsorción y almacenamiento de distintos gases y moléculas pequeñas^{1,5}. Estos materiales han generado un gran impacto durante la última década debido a las múltiples áreas en las que pueden ser utilizados⁵. Es considerado Bio porque la adenina es uno de los componentes del ácido ribonucleico (ARN) y del ácido desoxirribonucleico (ADN) presentes en los seres vivos.

Los MOFs son materiales cristalinos formados por la unión de centros metálicos con ligantes orgánicos específicos², que se caracterizan por tener poros dentro de sus estructuras, los cuales se pueden utilizar para el almacenamiento, separación y adsorción de gases, catálisis, adsorción de moléculas pequeñas y como excipientes de medicamentos¹, además estas se pueden aplicar en el área del magnetismo y diseño de sensores.

Materiales y Métodos

Para la síntesis del BioMOF (C₅₈H₃₃N₂₁O₂₆Zn₇) se utilizó: Adenina (C₅H₅N₅), Cloruro de Zinc (ZnCl₂), Formiato de Sodio (HCOONa), Ácido Trimésico C₆H₄(COOH)₂, todos estos reactivos se adicionaron siguiendo ese orden en un vaso de precipitado con dimetilformamida (DMF), con agitación continua a temperatura ambiente hasta obtener una solución transparente, se colocó en una línea de teflón y posteriormente se introduce en un reactor a una temperatura de 130 °C durante 24 horas, al término de este tiempo se deja enfriar lentamente, los cristales se recuperan por medio de pipeta Pasteur, la caracterización de los cristales se realizó a cabo por difracción de monocristal, en el DRX (Difracción de Rayos X: Rigaku Ultima IV) se obtuvo el difractograma y se buscan los picos característicos del BioMOF; se visualizó en el

equipo SEM (Scanning Electronic Microscopy; JCM-6000) en donde se identificó como monoclinico; se realizó prueba de infrarrojo (IR) y análisis termogravimétrico, así mismo, se funcionalizaron soportes alfa alúmina con el BioMOF sometiendo estas a SEM y DRX.

Resultados

Se obtuvo un cristal incoloro, el cristal BioMOF-Zn-Ad ($C_{58}H_{33}N_{21}O_{26}Zn_7$), monoclinico, $a= 20.8819 (3)$, $b= 9.54030 (10)$ y $c= 25.6196 (3)$, $\alpha= 90$, $\beta= 101.5825$, $\gamma= 90$, $V= 4999.99$, donde todos los átomos de Zinc presentan una geométrica de coordinación tetraédrica, los cuales están unidos entre sí tanto por la adenina como por el ácido trimésico, que permite se formen dos diferentes tipos de poros o canales como se observa en la Fig. 1., dentro de los poros, en el poro mayor (con diámetro aproximado de 15 Å) dos fracciones de la adenina miran hacia el poro, característica que le puede inducir propiedades importantes. Con el análisis termogravimétrico se puede decir que a la temperatura de 300 °C se tiene una pérdida de peso del 10% las cuales corresponden a los disolventes utilizados para la reacción que fueron: Dimetilformamida y agua, a los 350 °C se tiene la mayor pérdida de peso de un 19.5% como se muestra en la Fig. 3 que indica que nuestro compuesto es estable hasta esta temperatura. Después de obtener el monocristal, para la aplicación que buscamos como un compuesto de adsorción y separación de gases, se obtuvieron microcristales, a los cuales se les caracterizó por XRD como se observa en la Fig. 4, se obtuvo la misma fase, por microscopía electrónica de barrido se mostró que la forma de los cristales es rectangular (Fig. 2. b), así mismo, al realizar la membrana (se utilizó como soporte alfa alúmina) se observó uniformidad del MOF en la superficie (Fig. 2. a) y al realizar el corte trasversal de esta, se mostró que la membrana tiene un grosor de 23.9 μm (Fig. 2 c). IR (Fig. 5.): 1619 (s), 1583 (s), 1344 (s), 1223 (m), 763 (m), 726 (s).

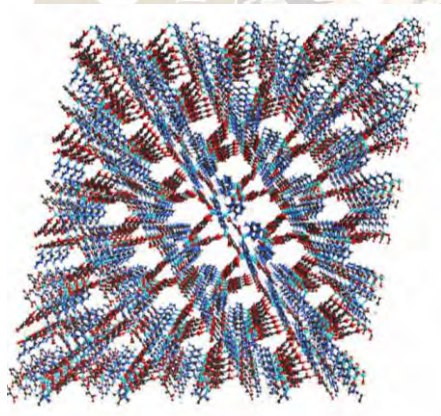


Fig. 1. Estructura cristalina del BioMOF-Zn-Ad

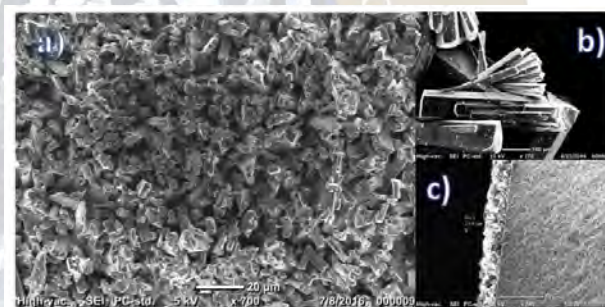


Fig. 2. Microscopía SEM. a) vista superior de la membrana, b) cristal de BioMOF, c) membrana de alfa alumina con BioMOF

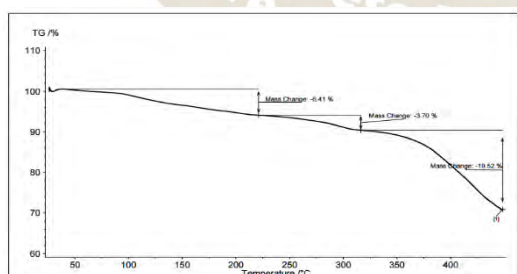


Fig. 3. TGA: Análisis termogravimétrico.

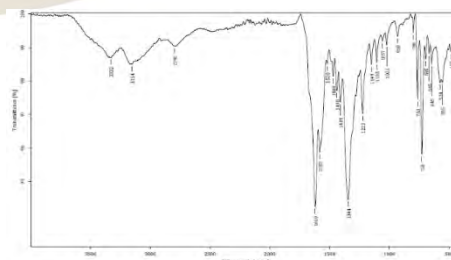


Fig. 4. Difractograma de Rayos X del BioMOF.

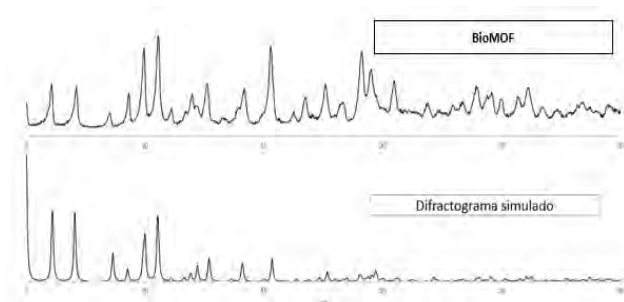


Fig. 5. Espectroscopía de Infrarrojo

Conclusiones.

Se sintetizó el Bio-MOF-Zn-Ad y una membrana a partir de Zinc, Adenina y Ácido Trimésico, fue caracterizado por diferentes técnicas espectroscópicas que

permitieron conocer las propiedades estructurales de esta Bio-Red tridimensional, las diferentes conformaciones de los átomos de Zinc con la Adenina y el Ácido Trimésico le confieren la característica de tener dentro de su estructura, dos diferentes tamaños de poro y estabilidad térmica, lo que lo convierte en un compuesto que puede ser utilizado para adsorción y separación de gases.

Referencias.

- 1 Jihyun An, Omar K. Farha, Joseph T. Hupp, Ehmke Pohl, Joanne I. Yeh, and Nathaniel L. Rosi, 'Metal-Adeninate Vertices for the Construction of an Exceptionally Porous Metal-Organic Framework', *Nat Commun*, 3 (2012), 604.
- 2 Jihyun An, Chad M. Shade, Demetra A. Chengelis-Czegan, Stéphane Petoud, and Nathaniel L. Rosi, 'Zinc-Adeninate Metal-Organic Framework for Aqueous Encapsulation and Sensitization of near-Infrared and Visible Emitting Lanthanide Cations', *Journal of the American Chemical Society*, 133 (2011), 1220-23.
- 3 Manuel Díaz-García, Álvaro Mayoral, Isabel Díaz, and Manuel Sánchez-Sánchez, 'Nanoscaled M-Mof-74 Materials Prepared at Room Temperature', *Crystal Growth & Design*, 14 (2014), 2479-87.
- 4 Tao Li, Mark T. Kozlowski, Evan A. Doud, Maike N. Blakely, and Nathaniel L. Rosi, 'Stepwise Ligand Exchange for the Preparation of a Family of Mesoporous Mofs', *Journal of the American Chemical Society*, 135 (2013), 11688-91.
- 5 Marta Mon, Alejandro Pascual-Álvarez, Thais Grancha, Joan Cano, Jesús Ferrando-Soria, Francesc Lloret, Jorge Gascon, Jorge Pasán, Donatella Armentano, and Emilio Pardo, 'Solid-State Molecular Nanomagnet Inclusion into a Magnetic Metal-Organic Framework: Interplay of the Magnetic Properties', *Chemistry – A European Journal*, 22 (2016), 441-41.

EFECTO DEL ÁLCALI EN LA PREPARACIÓN DEL ZNO MEDIANTE PRECIPITACIÓN QUÍMICA

¹Gabriel Herrera-Pérez,^{1*} Julieta Nohely Ortega-Aguilar,² Esthela Ramos-Ramírez,¹ Germán Pérez-Zuñiga,¹ Rafael Vargas-Bernal

¹Departamento de Ingeniería en Materiales, Instituto Tecnológico Superior de Irapuato (ITESI), Carretera Irapuato-Silao Km. 12.5, El Copal, Irapuato, Guanajuato., C.P. 36821, México. *Estudiante

²Departamento de Química, División de Ciencias Naturales y Exactas, Universidad de Guanajuato *Campus Guanajuato*, Noria Alta S/N, Guanajuato, Guanajuato, C. P. 36000, México.

gaherrera@itesi.edu.mx

La formación ZnO se pueden llevar a cabo a partir de la calcinación del precursor ϵ -Zn(OH)₂ que puede obtener mediante disolución-precipitación. En este trabajo se obtuvo la fase precursora ϵ -Zn(OH)₂ mediante precipitación a partir del ZnSO_{4(ac)} adicionando por evento separado soluciones de NaOH y KOH a temperatura ambiente. Los materiales sintetizados son caracterizados mediante DRX y MEB, se identifica un efecto en la morfología de partícula como en las fases cristalinas que la conforman.

Introducción

Generalmente la disolución-precipitación y mecanismos de cristalización in-situ están adaptados para explicar el crecimiento de óxidos metálicos a partir de precursores en soluciones acuosas. La formación de nanobarras de ZnO a partir del precursor ϵ -Zn(OH)₂ tiene una alta eficiencia en el proceso ya que se produce a través de la disolución-precipitación (Wang et al., 2015); sin embargo, sustancialmente diferentes morfologías de ZnO se pueden obtener simplemente variando el pH (Jin et al., 2013), la concentración como la naturaleza del agente precipitante y la temperatura de la síntesis (Richardson et al. 2009). Por lo que la síntesis y caracterización del ZnO es un gran reto contantemente ya que este material tiene una amplia variedad de morfologías y tamaños de partícula estas características pueden ser afectadas por pequeños cambios en las condiciones durante la síntesis. La fase más común obtenida es la wurtzita aunque también pueden presentarse otras como la roca de sal y blenda. Este trabajo tiene como objetivo general realizar la síntesis del ZnO mediante precipitación química de los iones Zn^{+2(ac)} con soluciones alcalinas con diferentes tipos de cationes con carga⁺¹ monoatómicos (Na⁺ y K⁺).

Metodología

Síntesis de los Materiales

Dos soluciones se prepararon considerando la relación estequiométrica de acuerdo a la reacción siguiente: ZnSO₄·7H₂O_(ac) + 2B(OH)_(ac) → Zn(OH)_{2(s)} ↓ + B₂SO_{4(ac)}, donde B puede ser Na⁺¹ o K⁺¹. Se añadió gota a gota la solución alcalina a la solución de ZnSO₄. Durante la adición, la mezcla es mantenido con agitación de recepción y temperatura ambiente de 25 ° C, el tiempo de adición fue de 45 min, al final de esta adición se mantiene el sistema en agitación durante 30 min. Posteriormente, los precipitados obtenidos se centrifugaron y se lavó con H₂O destilada a temperatura ambiente para eliminar la presencia de Na₂SO_{4(ac)}, se verificó cualitativamente la presencia de SO₄⁻² añadiendo 2 gotas de solución de BaCl₂ al 1%. Después de lavar las pastas húmedas se secaron a 110 ° C durante un periodo de 180 min. Después el sólido obtenido fue secado a 25 y 100 ° C, de manera secuencial se calcinó a 300 y 900 ° C para obtener el ZnO_(s) en polvo.

Caracterización de los Materiales

Para a la identificación de las principales fases cristalinas presentes tanto en los sólidos obtenidos de la síntesis como después de su calcinación se utilizó la Difracción de Rayos-X (DRX) desde 5 a 80 de 2 θ , con un paso de 0.02. Con el difractoro marca INEL modelo Equinox System Serie EQUI22102003 con Tubo Recubierto de Cerámico y filamento de Cu con $\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$, a un voltaje de 30 KV y una intensidad de 30 mA. Empleo de la Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) y Análisis elemental (EDS) se analizó la morfología de partícula y se realizó un análisis elemental mediante EDS a una magnificación de 5000X. El muestreo para el análisis elemental se realizó eligiendo tres zonas a la mínima magnificación y en cada una de las se obtuvieron cinco espectros elementales.

Discusión de Resultados

En los patrones de difracción del sólido sintetizado mostrados en la Figura 1. Se identifican las señales características de la wurtzita situadas entre 20 y 30 de 2θ , cabe mencionar que es más característica cuando se precipita con hidróxido de potasio ya que desde que se seca a 25 °C se puede identificar, mientras que al precipitar con el KOH se presenta hasta que el tratamiento térmico se hace a altas temperaturas. Cabe aclarar que se llamó ZnA0 las muestra precipitada con KOH y la muestra ZnC0 precipitada con Na(OH).

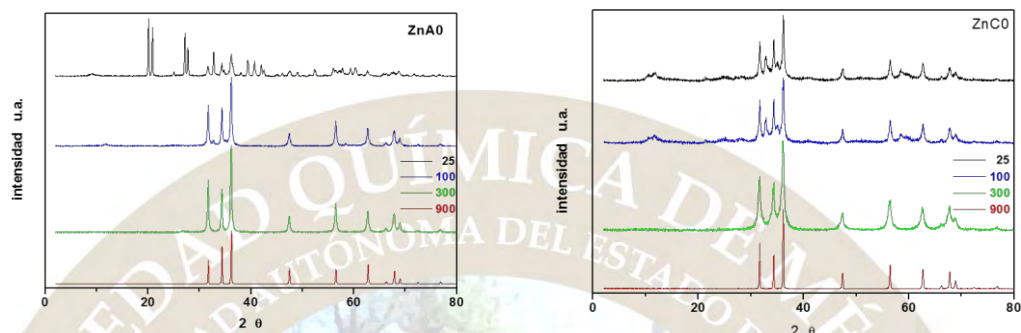


Figura 1. Patrones de difracción de ZnA0 y ZnC0 con diferentes temperatura de secado y calcinación.

Al realizar el Refinamiento Rietveld se encuentra que existen dos fases principales en composición la Zincita para el caso del ZnO y la Wilfingita para especies de $Zn(OH)_2$. Aparentemente para el caso del ZnA0 se tiene mayormente fase Winfingita, sin embargo se podría considerar que la Wilfingita esta ausente en la muestra ZnC0 pero al relizar los primeros refinamientos se identifica su presencia mezclada con zincita. El caso con NaOH permite obtener el doble de la fase zincita mientras que para el KOH se obtiene prácticamente la mitad de cada una de las fases (ver Tabla 1), en ambos caso el mediante el refinamiento se muestra el mismo tamaño de la cristalita, sin embargo existe una diferencia muy marcada en la Wilfingita la cual es haya alrededor de 25 veces más grande en el caso de NaOH.

Tabla 1. Composición porcentual en peso (%) de especies cristalinas y tamaño de cristalita (nm) en los precipitados obtenidos.

Muestra	Tamaño de Cristal* nm	Refinamiento				Criterios		
		Wilfingita		Zincita		Rwp:	Rexp:	GOF:
		%	nm	%	nm			
ZnA0	38	29	257	71	30	17.14	11.53	1.48
ZnC0	17	48	10	53	34	21.68	11.16	1.94

* Tamaño de Cristal calculado por la Ley de Scherrer.

Por medio de la Microscopia Electrónica de barrido realizó la identificación de las morfología de las partículas del precipitado obtenido, teniendo para el caso del muestra ZnC0 una morfología general a base de placas no obtenido una geometria definida para el caso de la ZnA0. Se coloca la muestra a una magnificación de 5,000x se realizar toma de cinco puntos para la determinación del analisis elemental. Estos resultados elelemntales mediante la técnica EDS muestran que la relación de la muestra ZnA0 tiene una relación At-g de 1:1 de Zn:O, mientras que para el caso ZnC0 se tiene una relación At-g de 1:1.2 Zn:O.

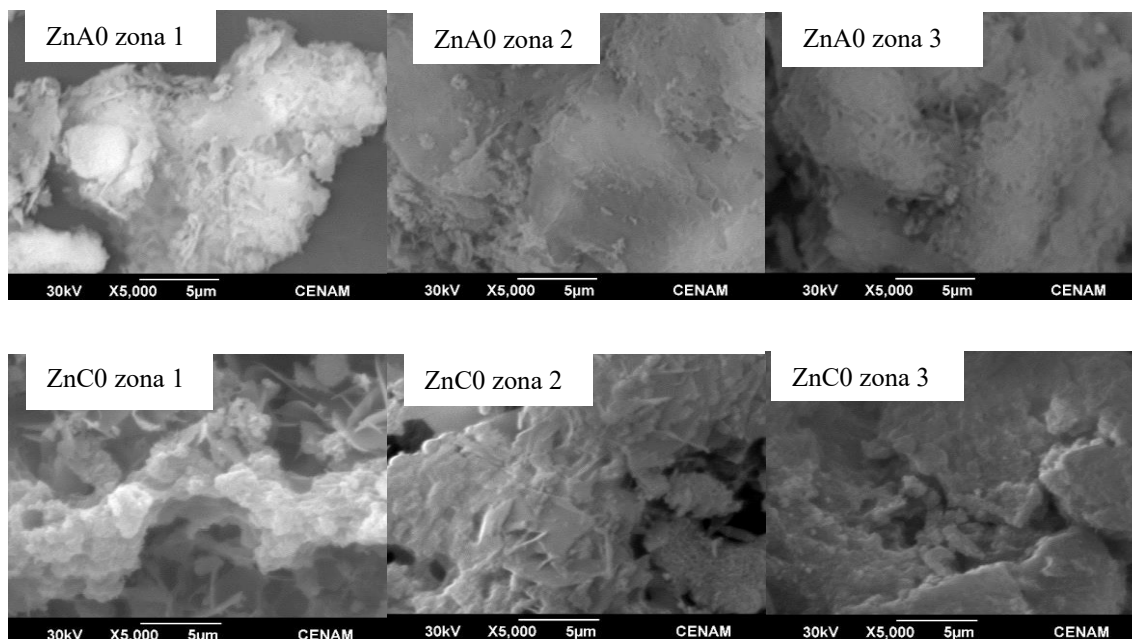


Figura 2. Micrografías electrónica de los muestras de polvo analizada

Conclusiones

De acuerdo a los resultados mostrados en los patrones de DRX es presumible que el cambio en la fase cristalina del material en polvo obtenido de la síntesis está directamente relacionado están relacionados con el tipo de base utilizada. Principalmente se obtiene wurtzita (zincita) a temperatura de 25 °C cuando se precipita con KOH como se identifica en la muestra ZnCO.

Agradecimientos

Al Centro Nacional de Metrología (CENAM) por el apoyo en la caracterización mediante Microscopía Electrónica de Barrido (MEB). Al Tecnológico Nacional de México (TecNM) por el apoyo otorgado al Proyecto 091.14-PD 2014 y al Programa de Fomento a las Vocaciones científicas y Tecnológicas en Niños y Jóvenes Mexicanos del Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) Convocatoria 2016.

Bibliografía

- Ariosto Medina-Flores, Luis Béjar-Gómez, Rafael Vargas-Bernal, Gabriel Herrera-Pérez, “Microanalysis Species ZnO /Zn(OH)₂ Obtained by Chemical Precipitation” in *Microscopy and Microanalysis*, 20 (S-3), 2014, 1994-1995.
- Jacob J. Richardson and Frederick F. Lange, “Controlling Low Temperature Aqueous Synthesis of ZnO” in *Crystal Growth & Design*, 2009 vol. 9, no. 6 2570–2575.
- Gamze Gül Avcı, Ceyda Zeynep Koyuncu, “Morphologically controlled synthesis of flower shaped ZnO crystals with hexagonal rods and thick petals by hydrothermal method”, in *Materials Letters*, 110, 2013, 83-86.
- Hyeon Jin Jung, Seulki Lee, Hyun Chul Choi, Myong Yong Choi, “Various shaped-ZnO nanocrystals via low temperature synthetic methods: Surfactant and pH dependence” in *Solid State Sciences*, 21, 2013, 26-31.
- Jing Wang, Pengyang Ma, Lan Xiang, “Effects of NaOH on formation of ZnO nanorods from ε-Zn(OH)₂” in *Materials Letters*, 141, 2015, 118-121.

IDENTIFICACIÓN DE MEZCLAS DE PESTICIDAS EN SOLUCIÓN ACUOSA MEDIANTE ESPECTROSCOPIA UV-VIS

¹Gabriel Herrera-Pérez,^{1*}Julieta Nohely Ortega-Aguilar,¹Rafael Vargas-Bernal,¹Oliver Muñiz Serrato,²Esmeralda Rodríguez-Miranda

¹Depto. de Ing. en Materiales, Instituto Tecnológico Superior de Irapuato, Carretera Irapuato-Silao Km 12.5, El Copal, Irapuato, Gto, México. C. P. 36821

²División de Ciencias de la Salud, Universidad de Guanajuato Campus León, Aquiles Serdán 924, Col. Obregón, León, Guanajuato, México. C. P. 37320

gaherrera@itesi.edu.mx. ^{1*}Estudiante.

Las zonas de gran actividad agrícola actualmente requieren una gran cantidad y variedad de consumibles para asegurar la mayor eficiencia de los cultivos, esto lleva a utilizar cantidad considerable de agroquímicos que en la mayoría de las ocasiones representa un gran inconveniente para el medio ambiente. Este trabajo se centra en identificar aquellos pesticidas de mayor potencial consumo en el Estado de Guanajuato. El análisis se considera medio acuoso, formado mezclas con la finalidad de determinar la sensibilidad mediante la técnica de espectroscopia UV-Vis de manera directa.

Resumen

El estado de Guanajuato cuenta con una actividad agrícola importante y como es de esperar una gran demanda de agua dulce, por lo tanto no está exento de tener una problemática en el tema de la contaminación de agua por la presencia residual de pesticidas. De acuerdo a estudios de diagnóstico realizados se logró identificar a un grupo de pesticidas formado por compuestos o formulaciones conocidas comercialmente como Hierbamina, Captan 50, y Nudrin 90. Que presumen ser con mayor demanda comercial y que son requeridos de acuerdo al tipo de cultivo que se explota en la región del Bajío. Se han logrado identificar varios indicadores que muestran ser los pesticidas más utilizados en el Estado de Guanajuato, uno de estos indicadores es principalmente en base al tipo de cultivo comercialmente importante de la región. En este trabajo se evaluó el comportamiento de los agroquímicos de interés en solución acuosa identificando el grado de detección utilizando espectroscopia ultravioleta-visible (UV-Vis).

Introducción

La contaminación del agua es causada principalmente por la industria efluentes, residuos agrícolas y derrames de sustancias químicas que contienen varios sustratos no biodegradables que pueden ser perjudiciales para el medio ambiente. Su toxicidad, estabilidad a la descomposición natural y la persistencia en el medio ambiente han sido la causa de gran preocupación para las autoridades de la sociedad y la regulación de todo el mundo. Aunque varias industrias son responsables de aportando los desechos orgánicos peligrosos en el agua recursos, industria de los plaguicidas es uno de los principales preocupaciones. Desde entonces, el uso de plaguicidas ha hecho recientemente convertido en una parte integral de la agricultura moderna producción. Los países desarrollados han prohibido muchos de los plaguicidas, debido a sus efectos tóxicos potenciales para el hombre y el ecosistema (Bedmar, *et al*, 2006).

La legislación actual y las acciones ambientales en el mundo ponen de manifiesto un énfasis mayor en la eliminación de componentes orgánicos no deseados en el aire y en el agua. Sin embargo, las tecnologías utilizadas actualmente en las empresas que producen este tipo de desechos establecen unas condiciones de tratamiento que exigen el uso masivo de productos de neutralización, oxidación y aglomeración. Esto hace que las empresas no las apliquen constantemente y que muchas de ellas ni siquiera las implementen, lo cual genera, además del impacto ambiental, un problema de tipo ético, al diluir los efluentes en agua de proceso, si es acuoso o con las salidas de chimenea, si es gaseoso. Desarrollar una tecnología como opción apropiada la degradación de agroquímicos, como lo son: Hierbamina, Nudrin 90 y Captan 50, que son algunos de los agroquímicos de consumo en la región del Estado de Guanajuato (INEGI *et al*, 2016). El objetivo general de este trabajo aplicar la espectroscopia UV-Vis como técnica analítica en mezclas acuosas de pesticidas y (Gobrecht *et al*, 2015).

Metodología

La preparación de las soluciones stock se llevaron a cabo partiendo de formulaciones comerciales de los pesticidas identificados como de mayor consumo potencial, se consideró la solubilidad (condiciones estándar) de los componentes activos para cada caso. Como un primer paso se obtienen los espectros de absorbancia, en el intervalo desde 190 hasta 400 nm, para identificar las principales longitud de onda de máxima (λ) donde se tienen las bandas características de cada agroquímico. Se utilizó el espectrofotómetro de marca Varian modelos Cary-50. Las concentraciones de la solución stock que se utilizaron fue a partir de 1.0 μM , haciendo una serie de diluciones hasta ajustar a una absorbancia desde 0.0 a 3.0 o 4.0 u. a. y aplicar la Ley de Beer para determinar las curvas de calibración en cada uno de los casos.

Discusión de Resultados

Se muestra en la Figura 1A los espectros característicos de los pesticidas seleccionados considerando la concentración de 1.0 μM , cabe mencionar que la señal a 230 nm que está presente en el espectro de la mezcla de los tres pesticida: puede contribuir el Captan 50 puede con una banda a 225 nm y de la Hierbamina y la de 235 nm que corresponde al Nudrin 90.

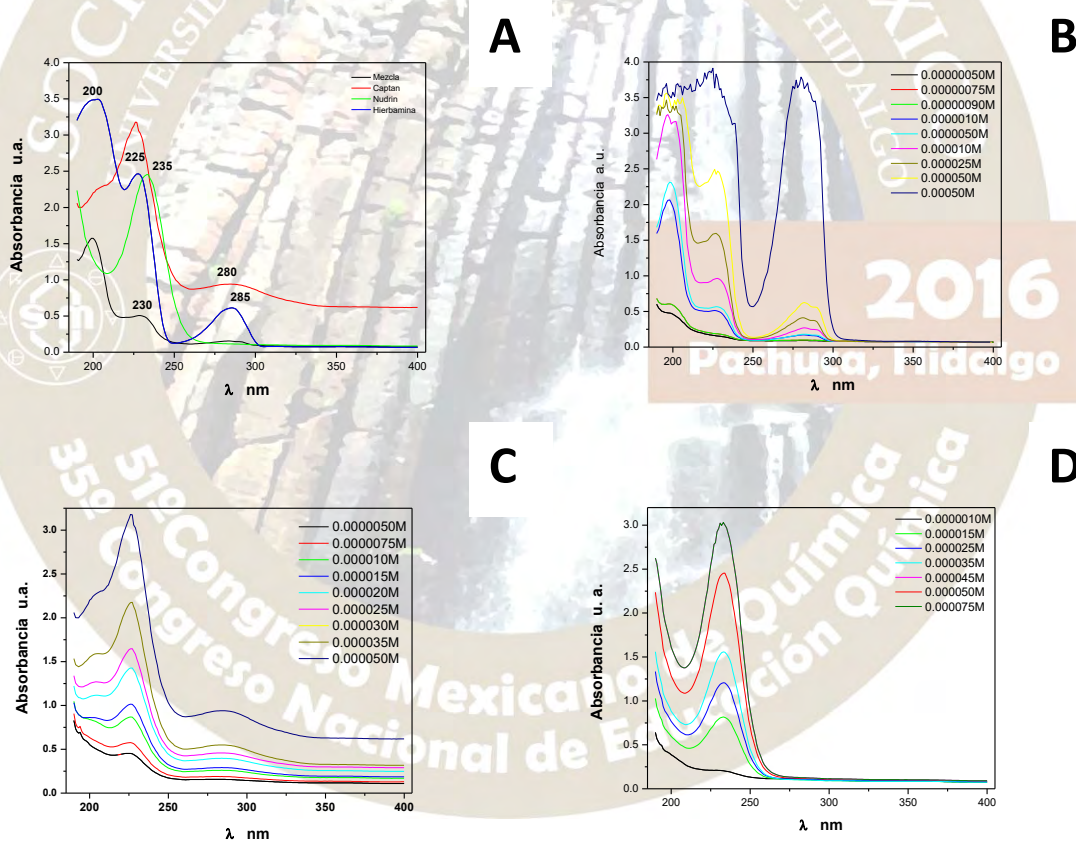


Figura 1. Espectros UV-Vis de los agroquímicos seleccionados. Espectros individuales y mezcla A, Hierbamina B, Captan 50 C y Nudrin 90 D a diferentes concentraciones.

En la figura 1B, 1C, y 1D se tiene los espectros de diferentes diluciones para cada caso de los pesticidas, se encuentra un relativo carácter cuantitativo de las señales 200, 225 y 285 nm. Para el caso de la Hierbamina tiene presencia de sus tres señales características a concentraciones por arriba de 10 μM . Para el caso del Captan 50 la señal a 280 nm solo es apreciable desde concentraciones mayores de 35 μM pero su señal principal a 225 nm está presente en soluciones desde los 5 μM , mientras que el Nudrin 90 no la

presenta. El Nudrin 90 su señal principal está presente solamente por concentraciones arriba de los 10 μM . La señal característica principal del Captan 50 se aprecia en soluciones con concentración mayor a 5 μM . En la Figura 2 se reporta la comparación de la absorbatividad molar de cada uno de los pesticidas siendo de mayor el caso del Nudrin y el menor de la Hierbamina.

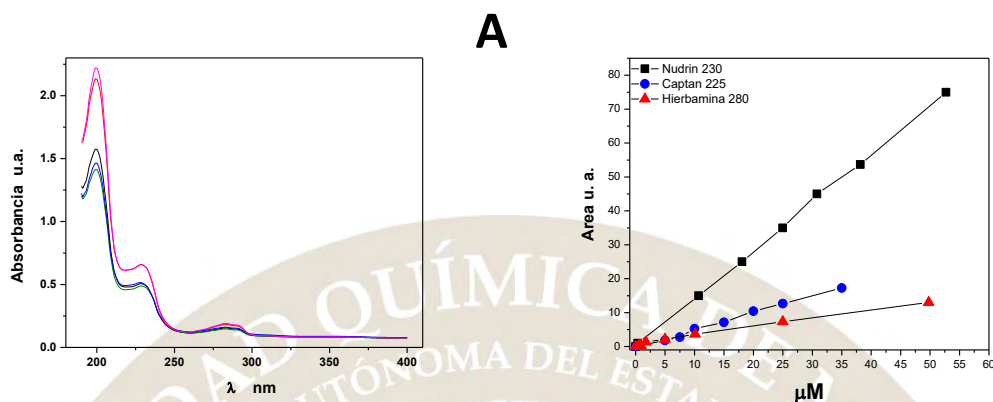


Figura 2. Espectros UV-Vis de mezclas preparadas a diferentes proporciones de los 3 agroquímicos A y Curva de Calibración de cada uno de ellos a su λ_{max} diferenciable B.

Conclusiones

Mediante un sistema la técnica de espectroscopia UV-Vis se puede identificar y cuantificar la presencia de la Hierbamina, Captan 50 y Nudrin 90 considerando que la señal a 280-285 nm no la presenta el Nudrin 90. La detección de estos pesticidas en mezclas formadas puede llegar a ser identificadas si se tienen en concentraciones mayores de 5 y menores de 75 μM .

Agradecimientos

Al Tecnológico Nacional de México (TecNM) por el apoyo otorgado al Proyecto 091.14-PD en su Programa de Apoyo a la Investigación científica, Aplicada, Desarrollo Tecnológico e Innovación Convocatoria 2014 y al Programa de Fomento a las Vocaciones científicas y Tecnológicas en Niños y Jóvenes Mexicanos del Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) Convocatoria 2016.

Referencias

- Alexia Gobrecht, Ryad Bendoula, Jean-Michel Roger, Véronique Bellon-Maurel, “Combining linear polarization spectroscopy and the Representative Layer Theory to measure the Beer-Lambert law absorbance of highly scattering materials”, in *Analitica Chimica Acta*, 853, 2015, pp. 486-494.
- H.D. Borrows, M. Canle L, J.A. Santaballa, S. Steenken, “Reaction pathways and mechanisms of photodegradation of pesticides”, in *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology* 67 (2002) 71–108.
- A. Barrera, F. Tzompantzi, V. Lara, R. Gómez, “Photodegradation of 2, 4-D over PdO/Al₂O₃–Nd₂O₃ photocatalysts prepared by the sol–gel method”, in *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 227 (2012) 45– 50.
- Faouzi Achouri, Serge Corbel, Lavinia Balan, Kevin Mozet, Emilien Girot, Ghouti Medjahdi, Myriam Ben Said, Ahmed Ghrabi, Raphaël Schneider, “Porous Mn-doped ZnO nanoparticles for enhanced solar and visible light photocatalysis”, in *Materials and Design* 101 (2016) 309–316.
- Bedmar, Francisco, Oerke, E. C. (2006). Informe especial plaguicidas agrícolas. The Journal of Agricultural Science, 144, pp 31–43.
- INEGI - Instituto Nacional de Estadística y Geografía. <http://www.inegi.org.mx/> y Secretaría de Economía (SE) <http://www.economia-sniim.gob.mx/Nuevo/>.

QUÍMICA DE POLÍMEROS(QPOL)

DESARROLLO DE UN POLÍMERO EPOXICO AUTOREPARABLE MEDIANTE LA INTRODUCCIÓN DE ENLACES DISULFURO

Omar Acosta Berlanga^{1,2} Ricardo Acosta Ortiz², Aida Esmeralda García Valdez²

1 Facultad de Ciencias Químicas de la UAdeC, Blvd Venustiano Carranza e Ing. José Cárdenas Valdez

2 Centro de Investigación en Química Aplicada, Blvd Enrique Reyna #140. Saltillo, Coahuila, C.P. 25294

Email: ricardo.acosta@ciqua.edu.mx

Resumen

En este estudio se desarrolló un sistema epoxico fotocurable auto-reparable. La resina epoxica utilizada fue el diglicidil éter del bisfenol A. Esta resina se polimerizó anionicamente mediante el uso de un agente de curado de tipo amina terciaria funcionalizada con grupos dobles enlaces y un oligomero funcionalizado tanto con grupos tiol como con grupos disulfuro. La basicidad de la amina terciaria promovió la polimerización anionica por apertura de anillo de los grupos oxirano de la resina epoxica. Al mismo tiempo los dobles enlaces de la amina reaccionaron con los grupos tiol del oligomero para formar polisulfuros. Por otro lado, la amina terciaria también reaccionó simultáneamente con los grupos tiol para formar tioxicidos. Estos grupos tioxico reaccionaron con los grupos epoxico para inducir la polimerización anionica de la resina epoxica. Al reaccionar el oligomero tiol-disulfuro con la resina epoxica, se introducen enlaces de tipo sulfuro y disulfuro en el polieter derivado de la resina epoxica. Dado que los enlaces disulfuro son muy lábiles, estos pueden sufrir un rompimiento homolitico por efecto de esfuerzos de corte, formando radicales de tipo tiil. Estos radicales tiil formados en el seno de la matriz polimérica pueden reaccionar entre sí para regenerar los enlaces disulfuro produciendo de esta manera el fenómeno de autoreparación. El sistema fotocurable se irradió por 15 minutos en una cámara UV provisto con una lámpara de 300 W. La intensidad de la luz UV fue de 40 mW/cm² y la temperatura dentro del horno fue de 85 °C. En este estudio se varió la concentración del oligomero tiol-disulfuro, encontrando que a mayor concentración del oligomero se optimiza el proceso de autoreparación, como resultado de la mayor cantidad de grupos disulfuro en el polímero. La cinética de fotopolimerización fue realizada mediante espectroscopia de FT-IR en tiempo real. Se observaron las diferencias en reactividad entre las diferentes formulaciones que se prepararon. Se encontró que a mayor concentración del oligomero tiol-disulfuro la resina curó más rápidamente. Una vez curado el polímero epoxico se cortó transversalmente obteniendo dos piezas totalmente separadas. Estas se colocaron nuevamente en el molde y se volvieron a irradiar por ambos lados por 15 minutos bajo las mismas condiciones, obteniendo de esta manera una sola pieza como resultado del proceso de autoreparación. La reparación se monitoreó por medio de fotografías tomadas por el microscopio óptico, donde se aprecia claramente el corte y la reparación del mismo.

1. Introducción

Actualmente se ha venido expandiendo el concepto de copiar a la naturaleza en ciertos aspectos, como por ejemplo la habilidad de detectar y reparar daños en los organismos vivos, tales como lesiones en órganos o en la piel, así como fracturas de huesos, mediante un proceso de auto-sanación. En el caso de materiales poliméricos, en ciertas aplicaciones como recubrimientos o piezas plásticas de un sistema mecánico, es impráctico o imposible reparar determinada pieza en el lugar de la falla. Por tal motivo se ha estudiado y tratado de replicar el concepto de autoreparación que se observa en los organismos vivos para aplicarlo en los materiales poliméricos.

Se han estudiado dos diferentes tipos de materiales poliméricos autoreparables: el primero de ellos consiste en encapsular el monómero el cual es de la misma naturaleza que el usado para preparar el polímero original. Además es necesario encapsular igualmente el catalizador que polimerizará el monómero o en su defecto un agente entrecruzante. Ambos materiales encapsulados se agregan a la formulación del material polimérico ya sea durante el procesado, si se trata de un material termoplástico ó durante la etapa del curado si se trata de un material termofijo. De esta manera ambos componentes quedaran embebidos en la matriz polimérica. Una vez que se origine una microfractura en el material polimérico, el esfuerzo mecánico romperá tanto la microcapsula con el monómero, así como la que contiene el catalizador o agente

entrecruzante, propiciando de esta manera que se lleve a cabo la polimerización del monómero dentro de la microfractura.

En el segundo de los métodos el objetivo es agregar al polímero ciertos monómeros que puedan llevar a cabo el proceso de autoreparación mediante reacciones químicas que sean reversibles o intercambiables, de tal manera que propicien la reparación de una fractura en el material polimérico, al ser sometidos ya a sea aun tratamiento de calor ó de irradiación UV. La idea detrás de esto es que los enlaces químicos que se rompan durante una fractura o daño puedan reconectarse. Dentro de los tipos de reacciones que han sido reportados bajo este principio, se encuentran reacciones de Diels- Alder, reacciones fotoquímicas 2+2,, transesterificación de grupos terminales, metátesis de olefinas, recombinación de radicales libres, formación de iminas o hidrazonas o intercambio de disulfuros alifáticos. En la mayoría de los casos reportados es necesario agregar un estímulo externo tal como un cambio de pH, de temperatura o de irradiación con una fuente de luz, para lograr el proceso de reparación.

Específicamente, la reacción de metátesis de disulfuros ha probado ser uno de los métodos más eficientes para llevar a cabo el proceso de autoreparación. Se ha investigado que los disulfuros pueden recombinarse para formar un nuevo enlace disulfuro como se muestra en la Figura 1:



Figura 1. Reacción de metátesis de dos diferentes tipos de disulfuros

Nuestro grupo de investigación ha reportado nuevos sistemas epoxi-amina/tiol-ene, para fotopolimerizar resinas epoxicas [1] Estos tienen la habilidad de polimerizar mediante la acción de un agente de curado de tipo amina terciaria, funcionalizado con grupos alilo. Se conoce que el carácter básico de las aminas terciarias puede inducir la polimerización anionica de los grupos oxiránicos de la resina epoxica En nuestro caso, el agente de curado igualmente promueve la polimerización anionica de la resina epoxica, pero al mismo tiempo los grupos alilo de esta diamina terciaria pueden reaccionar con un tiol multifuncional mediante reacciones de tipo tiol-ene, para formar in-situ politioeteres. Estos politioeteres también poseen carácter básico por lo que pueden reaccionar con los grupos epóxido para inducir la polimerización aniónica de los mismos [2].

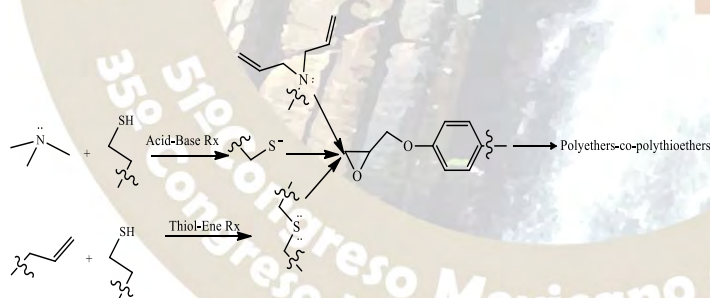


Figura 2. Mecanismo de reacción del sistema epoxi-amina/tiol-ene

En este trabajo se preparó un oligomero de tipo tiol-disulfuro mediante la oxidación parcial del pentaeritritol tetrakisn (3-mercaptopropionato) [PTKMP] usando el diacetoxi-iodobenceno. Este oligomero se utilizó en el fotocurado de la resina epoxica diglicidil éter del bisfenol A (DGEBA)

2. Parte experimental

2.1. Oxidación del PTKMP

En un matraz Erlenmeyer de 125 mL se agregan 50 ml de cloroformo, seguidos por 10 g de PTKMP (0.0204 moles). Después se agregaron 5 g (0.0102 moles) de diacetoxi iodobenceno. La reacción se mantuvo a temperatura constante de 25 ° por 15 minutos. Al cabo de este tiempo, se agregaron 25 mL de acetona y se filtró el precipitado. El solvente se eliminó mediante el rotavapor. El producto resultante se caracterizó por FTIR y RMN de ¹H., Raman y por cromatografía de permeación en gel.

2.2. Determinación de cinéticas de fotopolimerización por espectroscopia de FTIR en tiempo real.

La resina epoxica Diglicidil éter del bisfenol A (BADGE) se fotopolimerizó por la acción del sistema tiol-ene, el cual incluyó el oligomero de PTKMP obtenido, en relación estequiometrica a la amina terciaria funcioanalizada con dobles enlaces denominada ALA4. Además se agregó dimetoxifenil acetofenona (DMPA) como fotoiniciador radicalico en proporción del 1% molar en relación a los moles de ALA4. Este sistema tiol-ene se varió desde un 20 hasta un 50 % molar. La formulación fotocurable se preparó pesando primero la cantidad requerida de la resina epoxica, seguida por la adición del agente de curado ALA4 y el DMPA. Por último se agregó el oligomero oxidado de PTKMP y se mezclaron vigorosamente por 15 minutos. Después se agregó una gota de esta mezcla y se colocó sobre un disco de polipropileno de 3 cm de diámetro y se colocó encima otro disco igual para formar un sándwich. Este se colocó en el compartimento del equipo y se inició la irradiación de este al mismo tiempo que se inició el barrido de la muestra por el equipo de IR. La intensidad de la luz UV fue de 40 mW/cm² y una temperatura de 85 °C. Esta temperatura se alcanzó al colocar el sándwich preparado en una celda de calor con control de temperatura. El barrido de la muestra se realizó por 15 minutos. Al cabo de este tiempo se obtuvo el perfil de disminución de concentración de absorbancia de los picos de interés. Se siguió el pico a 4475 cm⁻¹ correspondiente a los dobles enlaces y 4527 cm⁻¹ para los grupos epóxido. Se obtuvieron curvas de conversión contra tiempo.

2.3. Fotopolimerización en masa de los sistemas epoxicos y prueba de autoreparación.

Las mismas formulaciones utilizadas para la determinación de cinéticas se usaron para preparar probetas para realizar las pruebas de autoreparación. Considerando que se solo se usó una gota de las mismas para esa determinación, la formulación restante se añadió a un molde con cavidades de 1 x 4 x 0.2 cm. El molde con la formulación se introdujo en una cámara de luz UV y se mantuvo por 15 minutos. Las probetas obtenidas se cortaron transversalmente en dos. En seguida se volvieron a poner en el molde y se irradiaron nuevamente en el horno de luz UV por 15 minutos por cada lado. Se retiraron del horno y se dejaron enfriar obteniendo las probetas autoreparadas en una sola pieza.

3. Resultados y Discusion.

Considerando que en el sistema epoxi-amina/tiol-ene anteriormente reportado [1,2] utilizaba compuestos con grupos tiol, esto se consideró como una oportunidad para oxidar parcialmente el PTKMP y de esta manera introducir grupos disulfuro en el polímero autoreparable. Se probaron varios métodos de oxidación, sin embargo, el mejor agente oxidante fue el diacetoxi iodobenceno. Ya que al ser solido se puede controlar mejor la relación estequiometrica. El oligomero resultante se caracterizó por espectroscopia de FTIR y Raman encontrando un pequeño pico a 486 cm⁻¹ tanto en FTIR como en Raman. En el caso de RMN se encontró que los picos correspondientes a los protones de los metilenos unidos al grupo disulfuro se observaron a 3.05 ppm. Se encontró que la intensidad de este pico se incrementó conforme se aumentaron los equivalentes del agente oxidante. Por GPC se encontró que la mezcla oxidada resultó ser una mezcla de PTKMP sin oxidar y un oligomero de 4 unidades repetitivas de PTKMP con enlaces disulfuro.

Al prepararse las formulaciones fotocurables de la resina epoxica, el sistema tiol-ene se varió desde un 20 % molar hasta un 50 % molar encontrando que la reacción de curado de la resina epoxica alcanzó hasta un 70 % de conversión en un tiempo de 15 minutos en el horno de luz UV cuando el sistema tiol-ene fue de 50 % molar. Este polímero con mayor cantidad de grupos disulfuro fue capaz de reparar totalmente un corte transversal en la probeta con un ancho de 0.2 cm, en 30 minutos a 85 °C como se puede ver en la Figura 3. Además se encontró por medio de análisis dinámico mecánico (DMA) que el polímero reparado no perdió sus propiedades mecánicas en comparación con una muestra control sometido a las mismas condiciones de curado que la probeta reparada. Al realizar las pruebas de reparado a temperatura ambiente se encontró que esta se llevó a cao totalmente en 12 horas.

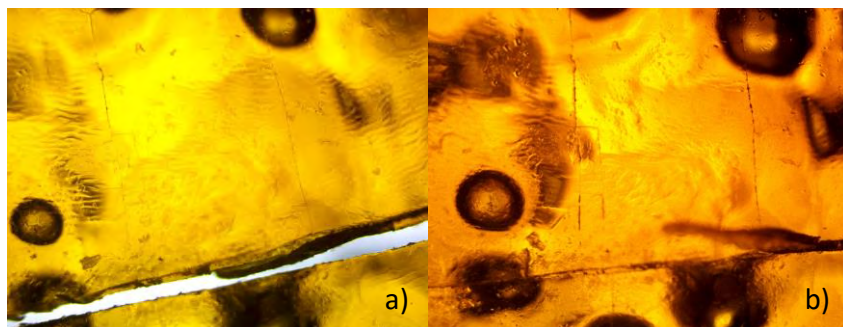


Figura 3. Micrográficas de una de resina epoxica cortada transversalmente (a) y después de someterla al proceso de autoreparacion (b)

4. Conclusión

Se obtuvo un polímero epoxico con capacidad de reparar un corte transversal en 30 minutos a una temperatura de 85 °C. Esto se logró mediante la introducción de grupos disulfuro en el polímero epoxico.

5. Referencias

1. Ricardo Acosta Ortiz, Aída Esmeralda Garcia Valdez, Ana Gabriela Navarro Tovar, Adrian Alejandro Hilario de la Cruz, Luis Fernando Gonzalez Sanchez, Justo Horacio Trejo Garcia, Jorge Felix Espinoza Muñoz, Marco Sangermano; Development of a photocurable epoxy-amine/thiol-ene system. *Journal of Polymer Research*, 2014, 21, 504
2. Ricardo Acosta Ortiz, Aida E. Garcia Valdez, Marco Sangermano, Adrian A. Hilario de la Cruz, Rafael Aguirre Flores, Jorge Felix Espinoza Munoz, Comparison of the Performance of Two Bifunctional Curing Agents for the Photopolymerization of Epoxy Resins and the Study of the Mechanical Properties of the Obtained Polymers, *Macromolecular Symposia*, 2015, 358, 35-40



2016
Pachuca, Hidalgo

51° Congreso Mexicano de Química
35° Congreso Nacional de Educación Química

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE ESTRELLAS TERMOSENSIBLES QUE CONTIENEN GRUPOS HIDROFÓBICOS EN LOS EXTREMOS DE LAS CADENA POLIMÉRICAS

Ana A. Castro-Hernández,¹ Norma A. Cortez-Lemus¹

Calzada Del Tecnológico S/N, Fraccionamiento Tomas Aquino. Tijuana, Baja California. C.P. 22414, Instituto Tecnológico de Tijuana, ncortez@tectijuana.com

Resumen

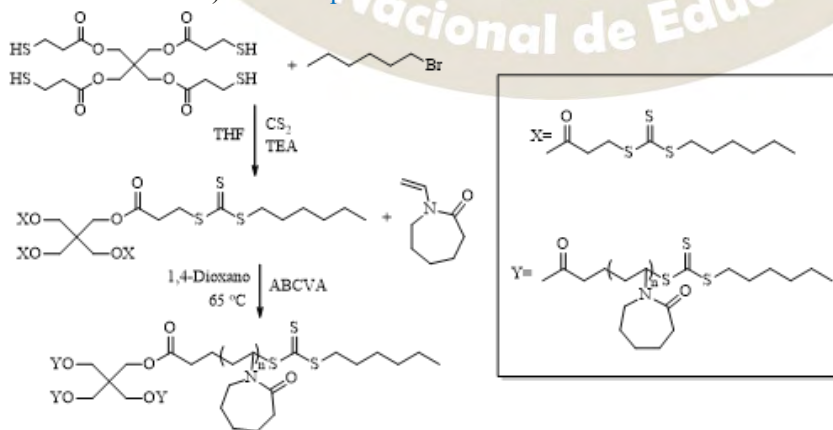
En este trabajo se presenta la síntesis de estrellas poliméricas termosensibles de poli(*N*-vinilcaprolactama) las cuales contienen cuatro brazos y son preparadas a partir de un agente controlador de cadena multifuncional tipo tritiocarbonato. Las estrellas poliméricas son preparadas mediante la técnica de polimerización RAFT. Estas estrellas tienen la característica de tener grupos hidrofóbicos al final de la cadena, los cuales les dan características fisicoquímicas especiales. Las estrellas poliméricas fueron caracterizadas mediante técnicas de caracterización tales como RMN, FT-IR, DLS etc.

Introducción

Los polímeros en forma de estrella son un tipo de arquitectura diseñada para brindar propiedades únicas a éstos. Están formados de polímeros lineales (llamados brazos) que se unen en un punto (llamado núcleo). Entre sus características, los polímeros tipo estrellas exhiben volúmenes hidrodinámicos menores así como también capacidades de encapsulación de fármacos mucho mayores que sus contraparte lineales debido a su estructura globular en tres dimensiones.¹

La síntesis de las estrellas poliméricas se puede hacer desde tres enfoques diferentes, primero núcleo, primero brazos y por acoplamiento. El método de primero núcleo parte de una molécula multifuncional en la cual crecerán los brazos al iniciar la polimerización; la estrategia de primero brazos se basa en el crecimiento de los brazos que finalmente se unirán en un punto tras añadirle una cantidad de agente de entrecruzamiento; y finalmente el enfoque por acoplamiento utiliza un núcleo multifuncional y cadenas lineales de polímero conjugadas de grupos funcionales que formarán la arquitectura en estrella tras reacciones de acoplamiento eficientes.^{1, 2} Para la síntesis de éstas se ha mostrado que la técnica RAFT (Polimerización de Transferencia de Cadena Reversible de Adición-Fragmentación) es muy versátil entre las técnicas de polimerización controlada. Utiliza un mecanismo de adición-fragmentación mediado por un Agente de Transferencia de Cadena (CTA) que es de gran importancia para formar los enlaces deseados por el método de primero núcleo.³

Por otro lado, el poli(*N*-vinilcaprolactama) (PNVCL) es un polímero termosensible y biocompatible, soluble en agua, y no iónico. La temperatura en la cual el polímero termosensible deja de ser soluble en agua y colapsa se le llama temperatura crítica inferior de solución (LCST). En la PNVCL se presenta en un intervalo de 31 a 35 °C y varía en relación a su concentración y peso molecular.^{4,5} En este trabajo se realizó la síntesis del núcleo multifuncional que se utilizó como CTA en la técnica RAFT; se polimerizó una estrella de cuatro brazos con diferentes pesos moleculares, se caracterizó por FT-IR (Espectroscopia de Infrarrojo con Transformada de Fourier), RMN (Resonancia Magnética Nuclear) y GPC (Cromatografía de Permeación en Gel). En el **Esquema 1** se muestra la ruta sintética llevada a cabo:



Esquema 1. Representación sintética de estrella de cuatro brazos a partir de un CTA del tipo tritiocarbonato.

Discusión de resultados

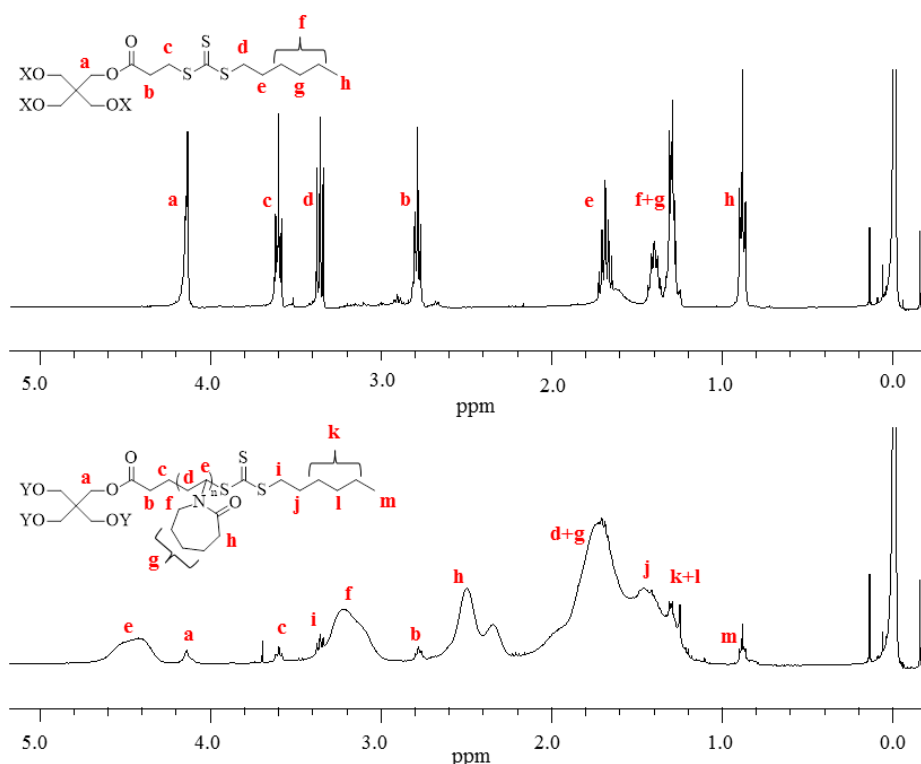


Figura 1. Espectro de ^1H -RMN en CDCl_3 del CTA multifuncional y del polímero estrella de poli(N-vinilcaprolactama) correspondiente.

Se llevó a cabo la caracterización mediante RMN confirmando la estructura de cuatro brazos del CTA así como también la estructura química del polímero estrella de PNVCCL. Los polímeros tipo estrella preparados contienen grupos hidrofóbicos en los extremos modificando las propiedades de las estrellas poliméricas en comparación a las previamente reportadas por este mismo grupo de investigación.

En la [Tabla 1](#) se presentan los resultados de polimerización de la NVCL utilizando el CTA-1.

Tabla 1 Resultados de polimerización de la NVCL en presencia del CTA-1

Reacción	Tiempo (h)	PM (g/mol) ^a	\overline{M}_n (g/mol) ^b	PDI ^c	Rendimiento (%)	Punto de turbidez ^d
P10	39	20 000	10 650	1.3	16	30-31
P11	72	25 000	26 020	1.4	21	-
P6	39	35 000	48 250	1.1	41	32-33
P9	39	90 000	53 750	1.1	36	-

^a Valor teórico

^b Determinado por GPC

^c Índice de polidispersidad

^d Mediante turbidimetría

Se obtuvieron estrellas poliméricas con pesos moleculares muy cercanos a los esperados; mediante GPC se observó solo una distribución además de índices de polidispersidad bajos, típicos de una polimerización controlada. Se llevó a cabo la medición de temperatura de transición (mediante turbidimetría). Se espera poder evaluar el efecto en la temperatura de transición debido a los grupos hidrofóbicos presentes al final de la cadena polimérica de la estrella.

Conclusiones

Se preparó un CTA del tipo tritiocarbonato y se caracterizó por RMN. Se prepararon polímeros en forma de estrella de *N*-vinilcaprolactama en distintos pesos moleculares y se comprobó su estructura química mediante RMN. Distribuciones unimodales son obtenidas mediante GPC sugiriendo la obtención materiales poliméricos homogéneos y no de mezclas (es decir estrellas y cadenas lineales).

Referencias:

1. Wu, W.; Wang, W.; Li, J. Star polymers: Advances in biomedical applications *Progress in Polymer Science* **2015**, *46*, 55–85.
2. Montoya-Villegas, K. A. Estrellas Copoliméricas Termosensibles con Núcleo Biodegradable: Síntesis, Polimerización y Formación de Micelas, Tesis para Ingeniero en Nanotecnología, Instituto Tecnológico de Tijuana, Centro de Graduados e Investigación, Tijuana, B. C., 2014.
3. Barner-Kowollik, C.; Davis, T. P.; Stenzel, M. H. Synthesis of Star Polymers using RAFT Polymerization: What is Possible? *Aust. J. Chem.* **2006**, *59*, 719-727.
4. Cortez-Lemus, N. A.; Licea-Claverie, A. Poly(*N*-vinylcaprolactam), a comprehensive review on a thermoresponsive polymer becoming popular *Progress in Polymer Science* **2016**, *53*, 1–51.
5. Cortez-Lemus, N. A.; Licea-Claverie, A. Synthesis and Characterization of “Living” Star-Shaped Poly(*N*-vinylcaprolactam) with Four Arms and Carboxylic Acid End Groups. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **2016**, *54*, 2156-2165. DOI: 10.1002/pola.28086.



2016
Pachuca, Hidalgo

51° Congreso Mexicano de Química
35° Congreso Nacional de Educación Química

BIOMATERIALES OBTENIDOS DEL ÁCIDO 10,16-DIHIDROXIHEXADECANOICO, PROVENIENTES DE RESIDUOS DE JITOMATE, MEDIANTE EL USO DEL LÍQUIDO IÓNICO CLORURO DE COLINA:2ZNCL₂.

Brenda Liliana Hernández Velasco¹, Pedro Iván Cortez Sotelo¹, Dra. Mayra Beatriz Gómez-Patiño², Juan Vicente Mendez-Mendez², J. Alberto Andraca Adame², José Campos-Terán³, Dr. Daniel Arrieta Baez².

¹ Instituto Politécnico Nacional – ENCB Prolongación de Carpio y Plan de Ayala s/n, Miguel Hidalgo, Santo Tomas, 11340 Ciudad de México

² Instituto Politécnico Nacional- CNMN Luis Enrique Erro s/n, Gustavo A. Madero, Nueva Industrial Vallejo, 07738 Ciudad de México

³Departamento de Procesos y Tecnología, DCNI, Universidad Autónoma Metropolitana, Unidad Cuajimalpa, Ciudad de México
darrieta@ipn.com

RESUMEN

El ácido 10,16-dihidroxihexadecanoico (10,16-DHPA), monómero principal de la cascara del jitomate, fue obtenido de residuos agroindustriales y utilizado para su polimerización en el líquido iónico de cloruro de colina:2ZnCl₂. Las reacciones fueron evaluadas en tres diferentes temperaturas, 80, 90 y 100 °C, y bajo condiciones libres de disolventes. Los poliésteres obtenidos presentaron diferentes propiedades fisicoquímicas. De acuerdo al análisis por medio de CPMAS ¹³C NMR y FTIR-ATR, los polímeros presentan una estructura lineal con un incremento de entrecruzamiento en la posición C-10.

INTRODUCCIÓN

Los polímeros sintéticos tienen aplicaciones en una gran variedad de campos incluyendo transporte, construcción, envases, dispositivos electrónicos, aparatos médicos, etc. Actualmente se producen al año 150 millones de toneladas de plástico y tanto la producción como el consumo continúan en aumento (Okada, 2002). Hoy día esta es la mayor preocupación de muchos científicos e investigadores, por tal motivo, se busca que los productos químicos que se desarrollan y utilizan sean más amigables con el medio ambiente. Existe una gran cantidad de polímeros que pueden obtenerse de fuentes naturales como plantas, microorganismos e incluso de desechos orgánicos. El ácido 10,16-dihidroxihexadecanoico (10,16-DHPA) es uno de los principales componentes de las cutinas (Heredía, 2003), la cual forma parte de la cutícula de diferentes plantas y frutos, en particular en el jitomate este monómero es el más abundante. Estos monómeros poseen un gran potencial para su uso en la síntesis de nuevos biopoliésteres o biopolímeros. Existen diferentes métodos para la producción de este tipo de materiales, pero es sabido que las reacciones para la obtención de polímeros requieren de altas temperaturas y largos tiempos de reacción, es por ello que se buscan procesos mas amigables con el medio ambiente. Acorde a esto se están empleando nuevas rutas de síntesis química, utilizando líquidos iónicos, como disolventes y catalizadores, en sustitución de los disolventes orgánicos. Un líquido iónico es aquel compuesto que se encuentra formado exclusivamente por iones (Ranke et al, 2007). Se ha reportado, el uso de estos disolventes en reacciones de polimerización mediante policondensación en las cuales se han empleado monómeros de diferente longitud de cadena y diversos catalizadores químicos, pero no se ha reportado aun el uso del ácido 10, 16-dihidroxihexadecanoico en reacciones de polimerización con un líquido iónico como medio de reacción y catalizador. Es por esto que, este trabajo tuvo como objetivo principal el estudio de la reacción de polimerización del ácido 10, 16-dihidroxihexadecanoico, en líquidos iónicos para la obtención de poliésteres biodegradables.

MATERIALES Y MÉTODOS

Obtención del ácido 10,16-dihidroxihexadecanoico. El monómero principal de la cutícula del jitomate fue aislado de la cutícula hidrolizada y purificado por medio de a cromatografía en columna, utilizando sílica gel como fase estacionaria y como eluyente se utilizaron mezclas de cloruro de metileno: metanol en las siguientes proporciones 95:5, 9:1, 8:2 y 7:3 v/v. El monómero purificado se caracterizó por ¹HMRN y FT-IR.

Preparación del líquido iónico. El disolvente iónico se preparó siguiendo la metodología descrita por Sunitha et al (Sunitha et al, 2007), para lo cual se mezclaron 20 milimoles de cloruro de colina y 40

milimoles de cloruro de zinc, la mezcla se colocó en agitación a una temperatura de 150 °C hasta obtener un líquido claro y transparente.

Procedimiento general de esterificación. Para llevar a cabo las reacciones de polimerización se agregaron 80 mg del ácido 10,16-dihidroxihexadecanoico en 3.6 ml de líquido iónico con agitación a temperaturas de 80, 90 y 100 °C en experimentos por separado cada uno con tiempos de reacción de 2, 4, 6, 12 y 24 h, cada experimento se realizó por duplicado.

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Reacciones de polimerización

Los poliésteres derivados del 10,16-DHPA, obtenidos por medio del líquido iónico de cloruro de colina:2ZnCl₂, fueron precipitados con metanol frío y separados del líquido iónico. Los poliésteres así obtenidos, fueron caracterizados por medio de técnicas como Resonancia magnética nuclear (RMN), Infrarrojo (FT-IR) y Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC). Los residuos que permanecían en el líquido iónico fueron extraídos utilizando Acetato de etilo y posteriormente se calentó a 150 °C para eliminar los disolventes residuales. Después de esto, el líquido iónico se utilizó otros cuatro ciclos sin pérdida significativa de su actividad.

Debido a la dificultad para disolver los líquidos iónicos en algún disolvente orgánico, no se pudo realizar el análisis por medio de espectrometría de masas.

Caracterización de los polímeros

Los polímeros obtenidos a diferentes temperaturas del 10,16-DHPA, presentaron diferentes características fisicoquímicas. Los polímeros obtenidos a 80 °C fueron principalmente polvos, mientras que los obtenidos a 90 °C fueron sólidos amorfos y los obtenidos a 100 °C fueron principalmente de consistencia viscosa (Figura 1). Sin embargo, resultaron insolubles en disolventes como agua, DMSO, DMF, metanol, acetona, cloroformo ó hexano.

Análisis por medio de Infrarrojo (ATR-FTIR)

El análisis de los espectros de infrarrojo de los polímeros obtenidos, sugiere que la estructura es principalmente lineal. Las bandas que se observan a 1735, 1177 y 1247 cm⁻¹, corresponde a las vibraciones de los enlaces O=C-O-C, lo cual confirma la formación de ésteres. No se observaron las bandas características de ácidos carboxílicos a 1700 cm⁻¹, lo cual sugiere que todo el monómero reacciona. A mayores tiempos de reacción se observa una disminución en la intensidad de las señales debido al entrecruzamiento con los OH secundarios.



Figura 1. Polímeros derivados del 10,16-DHPA, obtenidos a diferentes temperaturas

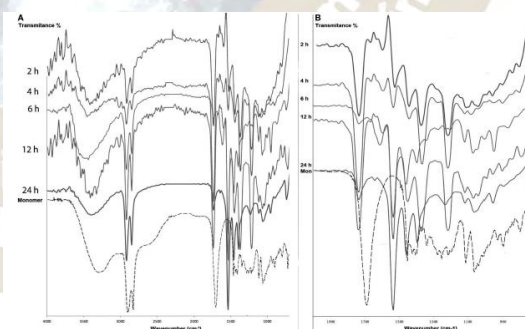


Figura 2. Espectros de FTIR de los polímeros obtenidos del 10,16-DHPA en cloruro de colina:2ZnCl₂, a diferentes temperaturas.

Análisis por medio de Resonancia magnética nuclear en estado sólido (CPMAS 13C NMR)

Para una análisis más a detalle de la estructura de los polímeros se realizó un estudio por medio de Resonancia Magnética Nuclear en Estado Sólido (CPMAS ¹³C NMR, por sus siglas en inglés). La señal a 174.2 ppm, corresponde al carbonilo del grupo éster, lo cual confirma la poliesterificación del monómero junto a la disminución de la señal a ~ 177 ppm, de grupos -COOH libres. Como se observa en la figura 3,

los polímeros obtenidos a 80 °C, muestran una señal a 174.2 ppm, la cual puede atribuirse a los esteres que se encuentran formando una estructura lineal. Sin embargo, en los polímeros obtenidos a 90 °C, empieza a aparecer una señal a 172 ppm, la cual se observa en forma importante en los polímeros obtenidos a 100 °C. Esta señal se puede atribuir a los esteres secundarios formados en los entrecruzamientos con el OH en la posición C-10.

La zona correspondiente a C-O, demuestran que los hidroxilos de la posición C-16 (primarios), son los que se esterifican primero (un pico intenso a 65 ppm correspondiente a $-\text{CH}_2\text{-CO-O-CH}_2$). Posteriormente, los hidroxilos en la posición C-10 comienzan a esterificarse y se identifican por la presencia de picos a 73 y 82 ppm, corroborando la formación de esteres secundarios (Figura 3).

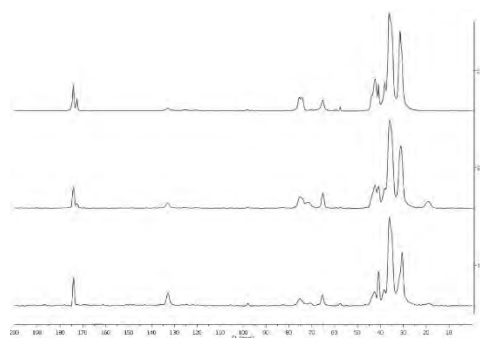


Figura 3. Espectros de CPMAS ¹³C NMR de los polímeros obtenidos a 80 °C (1), 90 °C (2) y 100 °C (3)

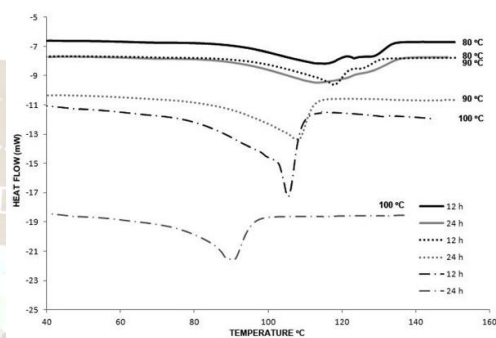


Figura 4. Termogramas de los polímeros obtenidos a 80, 90 y 100 °C

Propiedades térmicas de los polímeros.

En la figura 4 se muestran los termogramas de los polímeros obtenidos a 80, 90 y 100 °C. Para los polímeros obtenidos a 80 °C, se observan dos transiciones a 93 y 121 °C (4 y 6 h respectivamente), mientras que para polímeros obtenidos a 2 y 12 h se observan 3 transiciones. Este comportamiento solo se observa en las reacciones a 80 °C. a mayores tiempos, solamente se observa un estado de transición. Esto podría atribuirse a la dispersión de pesos moleculares elevados, debido a la presencia de diferentes tamaños de cadenas, esto debido a que en reacciones con catálisis química, los tamaños de cadena no son controlados completamente.

CONCLUSIONES Y BIBLIOGRAFÍA

En este estudio se ha demostrado el uso eficiente del líquido iónico, cloruro de colina:2ZnCl₂, para la poliesterificación del monómero principal de la cutícula del jitomate. El ácido 10,16-dihidroxihexadecanoico fue obtenido de agroresiduos industrial y polimerizado a diferentes tiempos y temperaturas. De acuerdo al análisis por FTIR y CPMAS ¹³C NMR, la reacción produce polímeros principalmente lineales. Sin embargo, a mayores tiempos y elevadas temperaturas, puede producir polímeros entrecruzados con el hidroxilo de la posición C-10. La elevada polimerización y el entrecruzamiento pueden ser la causa de la insolubilidad de los polímeros obtenidos. El uso del cloruro de colina para la obtención de polímeros obtenidos de alifáticos de cadena larga resulta un proceso eficiente, rápido y barato. Los polímeros obtenidos pueden tener un alto potencial de uso en la industria biomédica.

AGRADECIMIENTOS: El presente trabajo fue financiado por medio del proyecto CONACyT 253570 y los proyectos SIP 20160331 y 20164793.

- Okada, M. Chemical synthesis of biodegradable polymers. Prog. Polym. Sci. 2002, 27, 87-133.
 Heredia, A. Biophysical and biochemical characteristics of cutin, a plant barrier biopolymer. Biochim. Biophys. Acta. 2003, 1620, 1-7.
 Ranke, J.; Stolte, S.; Stormann, R.; Arning, J.; Jastorff, B. Design of sustainable chemical products- the example of ionic liquids. Chem. Rev. 2007, 107, 2183-2206.
 Sunitha, S.; Kanjilal, S.; Srinivasa, P.; Prasad, R. B. Liquid-liquid biphasic synthesis of long chain wax esters using the Lewis acidic ionic liquid choline chloride.2ZnCl₂. Tetrahedron Letters. 2007, 48, 6962-6965.

OBTENCIÓN DE COPOLÍMEROS RENOVABLES DEL ÁCIDO 10,16-DIHIROXIHEXADECANOICO, PROVENIENTES DE RESIDUOS DE JITOMATE, CON GLUCOSA CATALIZADOS POR LA LIPASA CAL-B.

Pedro Iván Cortez Sotelo¹, Brenda Liliana Hernández Velasco¹, Dr. Daniel Arrieta Baez², Dra. Mayra Beatriz Gómez-Patiño²

¹ Instituto Politécnico Nacional – ENCB Prolongación de Carpio y Plan de Ayala s/n, Miguel Hidalgo, Santo Tomas, 11340 Ciudad de México

² Instituto Politécnico Nacional - CNMN Luis Enrique Erro s/n, Gustavo A. Madero, Nueva Industrial Vallejo, 07738 Ciudad de México

bethzem86@gmail.com

RESUMEN

Los ésteres de azúcares de ácidos grasos pueden producirse por la vía química o por la enzimática, la segunda es la preferida debido a que mediante ella se evita la producción de productos secundarios tóxicos. Este tipo de compuestos tienen amplias aplicaciones entre ellas fungir como acarreadores de fármacos. En el presente trabajo se utilizó el monómero principal de la cutícula del jitomate para realizar reacciones de copolimerización con azúcares. Se obtuvieron oligómeros y copolímeros de bajo peso molecular. Con la finalidad de obtener una mayor concentración de copolímeros es necesario continuar con la optimización de las reacciones.

INTRODUCCIÓN

Los ésteres de azúcares y ácidos grasos, obtenidos a partir de fuentes renovables, tienen un sin número de aplicaciones en la industria alimentaria, cosmética, en la producción de detergentes, de productos para el cuidado bucal y de productos médicos. Por otro lado se ha reportado que poseen actividad antimicrobiana, antitumoral e insecticida, lo que los convierte en compuestos que puedan ayudar a abrir nuevos mercados. Actualmente los ésteres de sacarosa y glucosa son los más estudiados y comercializados. Este tipo de ésteres se pueden sintetizar mediante catálisis química o enzimática (Ferrer y col., 2005). En el último caso, las enzimas más útiles son las lipasas, dentro de ellas la CAL-B ha sido de las más utilizadas, caracterizada por tener una alta especificidad hacia los ácidos grasos lineales y de cadena larga (Gumel y col., 2011).

En el presente trabajo, a partir de desechos agroindustriales, se aisló el componente principal de la cutícula del jitomate (*Solanum lycopersicum*), el ácido 10,16-dihidroxihexadecanoico (10,16-DHPA), el cual fue comparado con la bibliografía con la finalidad de corroborar su pureza. Se realizaron reacciones de copolimerización del 10,16-DHPA (Figura 1) con azúcares, utilizando diferentes disolventes y diferentes temperaturas, con la finalidad de optimizar la reacción, y como catalizador se usó la enzima CAL-B. Se obtuvieron los copolímeros deseados, siendo estos identificados mediante espectrometría de masas.

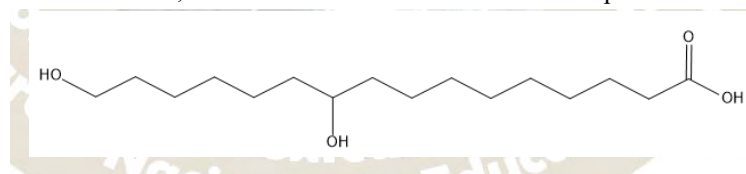


FIGURA 1. Estructura molecular del 10,16-DHPA.

METODOLOGÍA

1. Se realizaron pruebas de solubilidad de diferentes azúcares (fructosa, glucosa y lactulosa) usando dos disolventes: 2-metil-2-butanol y difenil éter. Se probaron dos temperaturas, 60 y 70 °C, ya que para realizar las reacciones de copolimerización es necesaria una buena solubilidad del azúcar y el 10,16-DHPA. Para ello, se pesaron 20 mg de cada azúcar, disolviéndose en 1 mL de disolvente e incubando por 10 minutos en agitación constante a la temperatura deseada, obteniéndose los siguientes resultados (Tabla 1).
2. Posteriormente se realizaron reacciones sin ser catalizadas con enzima; para esto se utilizaron 32 mg de 10, 16-DHPA de tal forma que la cantidad fuera equimolar con el azúcar. Una vez que se añadió el 10, 16-DHPA a los azúcares previamente solubilizados, se dejó incubar la reacción a 70

°C por 24 horas en agitación constante. Se adicionaron 250 μL de metanol, se separaron las fases con un embudo de separación y se guardaron para su análisis.

- Por otro lado se realizaron reacciones utilizando la enzima CAL-B como catalizador, se pesaron 20 mg de fructosa y glucosa, y se disolvieron en 1 mL de disolvente y se adicionaron 32 mg del 10,16-DHPA, de forma que fuera equimolar. La reacción se dejó incubar a 70 °C por 15 minutos y con agitación constante. Posteriormente se adicionó el 10% del peso total de los compuestos en enzima para catalizar la reacción. Una vez adicionada la enzima, se incubaron las reacciones durante 24 horas a 70 °C con agitación constante. Después del tiempo de incubación, las reacciones se filtraron para recuperar la enzima y así obtener los productos de reacción.

RESULTADOS

TABLA 1. Resultados de las pruebas de solubilidad de los azúcares en diferentes disolventes y diferentes temperaturas.

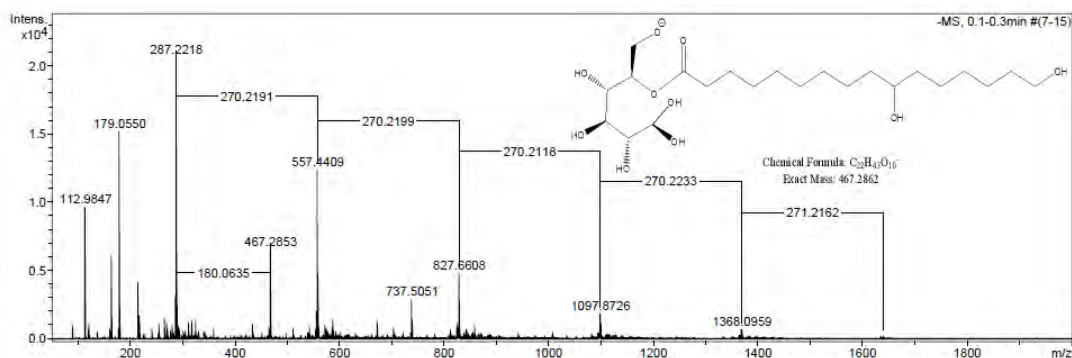
AZÚCAR	DISOLVENTE	TEMPERATURA (°C)	SOLUBILIDAD
Glucosa	Difenil éter	60	Si
		70	Si
	2-Metil-2-butanol	60	No
		70	No
Fructosa	Difenil éter	60	Si
		70	Si
	2-Metil-2-butanol	60	Si
		70	Si
Lactulosa	Difenil éter	60	No
		70	No
	2-Metil-2-butanol	60	No
		70	No

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

De acuerdo a los resultados obtenidos (Tabla 1), se determinó como temperatura óptima de solubilidad 70 °C, y se decidió descartar la lactulosa para las reacciones posteriores por su falta de solubilidad en ambos disolventes, por lo que para realizar las reacciones de copolimerización sólo se ocuparon glucosa (soluble en difenil éter) y fructosa (soluble en difenil éter y en 2-metil-2-butanol). Al finalizar el tiempo, para las reacciones sin enzima, se adicionó metanol para extraer el monómero restante y por otro lado obtener los productos resultantes. En este caso, se observó una separación de fases, la fase superior polar (metanol), y la fase inferior era la menos polar (difenil éter). Para las reacciones catalizadas con enzima, se recuperó el catalizador por filtración, obteniendo así los productos de reacción.

Al analizar los productos obtenidos de las reacciones sin catalizador se pudo observar que no hubo reacción de copolimerización, lo cual nos ayudó a comprobar que las reacciones se están llevando a cabo únicamente con la enzima.

Los análisis de las reacciones con catalizador demostraron que se lleva a cabo la formación de oligómeros del 10,16-DHPA y a su vez la copolimerización, aunque en una menor proporción. En el espectro 1 podemos observar el análisis de los productos obtenidos de la reacción del 10,16-DHPA con fructosa catalizada por CAL-B en difenil éter, donde podemos distinguir las diferencias de 170.21 m/z correspondientes a la adición de una unidad monomérica formando así los oligómeros del 10,16-DHPA, también se puede observar el peso 467.28 m/z correspondiente al copolímero del 10,16-DHPA y fructosa.



Espectro 1. Productos de reacción del 10,16-DHPA con fructosa catalizada por CAL-B en difenil éter.

CONCLUSIONES

- En las reacciones realizadas sin CAL-B no se detectó la formación de copolímeros.
- En las reacciones catalizadas por CAL-B se detectó la formación de oligómeros del 10,16-DHPA y de copolímeros del 10,16-DHPA con el azúcar.
- Para poder utilizar la lactulosa en una reacción de copolimerización, se debe buscar otro disolvente en el que se pueda solubilizar y que favorezca la reacción.

BIBLIOGRAFÍA

GÓMEZ PATIÑO, M.B. (2011). *Caracterización química y fisicoquímica de poliésteres derivados del ácido 10,16-dihidroxihexadecanoico*. Doctorado en Ciencias en Alimentos. Escuela Nacional de Ciencias Biológicas.

FERRER, M., SOLIVERI, J., LÓPEZ-CORTÉS, N. & BALLESTEROS, A. (2004). *Synthesis of sugar esters in solvent mixtures by lipases from *Thermomyces lanuginosus* and *Candida antarctica B*, and their antimicrobial properties*. SCIEDIRECT, Junio 9, 2016, De ELSEVIER Base de datos.

GUMMEL, A., ANNUAR, M., HEIDELBERG, T. & CHISTI, Y. (2011). *Lipase mediated synthesis of sugar fatty acid esters*. SCIEDIRECT, Junio 9, 2016, De ELSEVIER Base de datos.

AGRADECIMIENTOS

A CONACyT por el financiamiento a través del proyecto 523570.

A la Secretaría de Investigación y Posgrado del IPN por el financiamiento a través de los proyectos 20164793 y 20160331.

Estudio preliminar de los componentes de la semilla de aguacate (*Persea americana*) utilizando técnicas innovadoras de Espectrometría de Masas.

Héctor Hugo Hernández Mendoza¹, Ángela Suárez Rojas¹, **Marlen Hernández Balderrama¹**, Mayra Beatriz Gómez Patiño², Daniel Arrieta Báez²

1 Facultad de Ciencias Básicas, Ingeniería y Tecnología - Universidad Autónoma de Tlaxcala. marba.h@outlook.com, dozamen_topati@yahoo.es

2 Laboratorio de Espectrometría de Masas. Centro de Nanociencias, Micro y Nanotecnología – IPN. danielarrieta@hotmail.com

RESUMEN

La semilla de aguacate (*Persea americana*) tiene una aplicación diversa en etnomedicina. Las semillas son ricas en taninos, carotenoides y tocoferoles. La actividad antioxidante y el contenido fenólico de semillas de aguacate se encontró que era mayor que 70%³. En el presente trabajo se estudiaron los componentes de la semilla del aguacate mediante técnicas que incluyen el análisis a través de HPLC acoplado a Espectrometría de Masas, Análisis de componentes mediante Masas Tándem, paralelo a ello, se propuso un método de extracción óptimo para los compuestos contenidos en la semilla.



ESTUDIO PRELIMINAR DE LOS COMPONENTES DE LA SEMILLA DE AGUACATE (*PERSEA AMERICANA*) UTILIZANDO TÉCNICAS INNOVADORAS DE ESPECTROMETRÍA DE MASAS.

Héctor Hugo Hernández Mendoza¹, Ángela Suárez Rojas¹, **Marlen Hernández Balderrama¹**, Mayra Beatriz Gómez Patiño², Daniel Arrieta Báez²

¹ Facultad de Ciencias Básicas, Ingeniería y Tecnología - Universidad Autónoma de Tlaxcala. marba.h@outlook.com, dozamen_topati@yahoo.es

² Laboratorio de Espectrometría de Masas. Centro de Nanociencias, Micro y Nanotecnología – IPN. danielarrieta@hotmail.com

RESUMEN

La semilla de (*Persea americana*) tiene una aplicación diversa en etnomedicina. Las semillas son ricas en taninos, carotenoides y tocoferoles. La actividad antioxidante y el contenido fenólico de semillas de aguacate se encontró que era mayor que 70%³. En el presente trabajo se estudiaron los componentes de la semilla del aguacate mediante técnicas que incluyen el análisis a través de HPLC acoplado a Espectrometría de Masas, Análisis de componentes mediante Masas Tándem, paralelo a ello, se propuso un método de extracción óptimo para los compuestos contenidos en la semilla.

INTRODUCCIÓN

Persea americana es una de las 150 variedades conocidas de aguacate y México es el principal productor en el mundo al cerrar el 2014 con una cosecha de 1 millón 100,000 toneladas del fruto, monto que representa más de 50% de la producción mundial que osciló en 2 millones 100,000 toneladas. Es un fruto comestible que crece en las zonas tropicales, posee un alto contenido en aceites vegetales, por lo que se le considera un excelente alimento en cuanto a nutrición en proporciones moderadas, ya que posee un gran contenido calórico y graso. Del aguacate (*Persea americana*) solo se utiliza la pulpa. La semilla del aguacate tiene aplicaciones diversas en etnomedicina, Se tiene conocimiento de su uso en el tratamiento en casos de diarrea, disentería, dolor de muelas, presencia de parásitos intestinales y presenta propiedades analgésicas¹. También es rica en taninos, carotenoides y tocoferoles y se ha reportado que muestra actividad en la inhibición del crecimiento *in vitro* en líneas celulares de cáncer de próstata² y las hojas han presentado propiedades anti-fúngicas. La actividad antioxidante y el contenido fenólico de la semilla de aguacate ha sido reportada con un valor mayor a 70%³.

Debido a esto, el presente proyecto ha sido orientado a aislar los componentes presentes en la semilla del aguacate utilizando la cromatografía en columna y un posterior análisis de los componentes mayoritarios con técnicas de HPLC acoplado a Espectrometría de masas, incluyendo en éste proceso el análisis de componentes mediante masas tándem (ms/ms).

METODO

Se ha propuesto determinar un método de extracción óptimo para los compuestos contenidos en la semilla del aguacate (*Persea americana*), para ello se realizó la extracción de los metabolitos secundarios de la semilla de aguacate por el método de reflujo con hexano, acetato de etilo y metanol, así como también una extracción por maceración con acetato de etilo. Se inicia con la recolección de la semilla del aguacate, posteriormente se seca a temperatura ambiente en la sombra, se retira la cubierta de la semilla y se muele. De aquí se toman 100 g de muestra y se extraen los componentes por reflujo con 300 ml de cada uno de los siguientes solventes; éter de petróleo, acetato de etilo y metanol. Una modificación al método de extracción fue hacer una hidrólisis básica con KOH a reflujo por 3 h seguido de la extracción con acetato de etilo. En la **tabla 1** se pueden observar los rendimientos de los extractos obtenidos. Las fracciones obtenidas de cada uno de los disolventes se separan por cromatografía en columna utilizando gel de sílice con un tamaño de partícula de 60 (0.040-0.063 mm) y el seguimiento de los componentes obtenidos se hace por cromatografía en capa fina (TLC) utilizando gel de Sílice 60 F₂₅₄ con indicador fluorescente al UV.

RESULTADOS

Tabla 1 Rendimiento de los extractos obtenidos

ÉTER PETRÓLEO	DE	ACETATO DE ETILO	METANOL	HIDRÓLISIS CON KOH
0.9164 g		1.4278 g	5.42 g	8.64 g

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

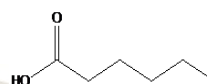
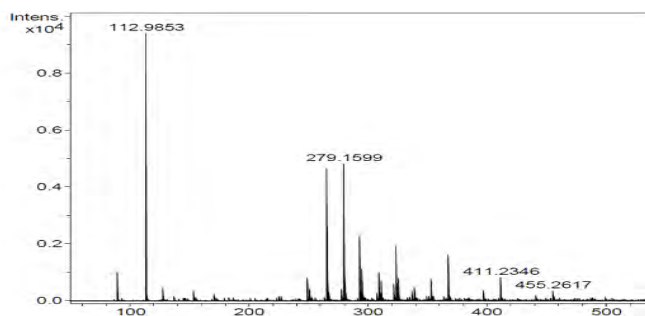


Figura 1. Espectro del extracto de éter de petróleo

El extracto de éter de petróleo fue fraccionado por cromatografía en columna, de donde se obtuvieron los metabolitos secundarios de la semilla de aguacate. La columna se eluyó utilizando éter de petróleo, posteriormente y por gradiente de polaridad utilizando éter de petróleo:acetato de etilo, en las fracciones 1, 2 y 3 con éter de petróleo por TLC aparece un compuesto, las fracciones se juntaron y se concentraron a presión reducida obteniendo 50 mg. de un aceite de color ligeramente amarillo el cual se analizó por EM-ESI obteniéndose una relación m/z (-) 113 que corresponde al ácido hexanoico mostrado en la figura 1.

De las fracciones 1, 2 y 3 del sistema 2:1 (80:20) éter de petróleo:acetato de etilo se obtuvieron dos compuestos por TLC los cuales se enviaron a elucidación utilizando la técnica de EM-ESI(-) que corresponden a los ácidos hexanoico con la relación ya mencionada y ácido tetradecanoico con una relación m/z 227.19 mostrados en la figura 2.

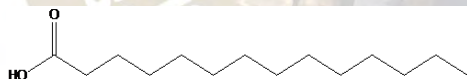
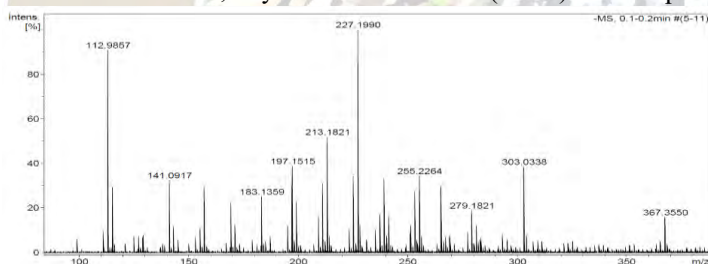


Figura 2. Espectro del extracto de éter de petróleo

Del hidrolizado de la semilla de aguacate con KOH y extracción con acetato de etilo se eliminó el disolvente a presión reducida y se obtuvieron 8.64 g de aceite de color ligeramente amarillo. Se tomaron 2 g de dicho aceite y se purificaron por cromatografía en columna utilizando Sílice gel, se eluyó utilizando un sistema de gradiente de polaridad de acetato de etilo, metanol.

De las fracciones 16, 17 y 18 del sistema 2:1 (100:50) acetato:metanol, se observa un solo compuesto por medio de TLC el cual fue analizado por medio de EM-ESI(-) dándonos un pico base con una relación m/z (-) 237.15 que corresponde a 4-Metoxifenilheptonoato, el espectro muestra un sistema de fragmentación donde se observa la pérdida de un metilo y un OH correspondiente a la figura 3.

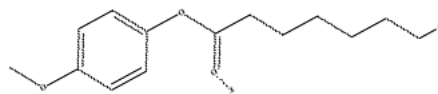
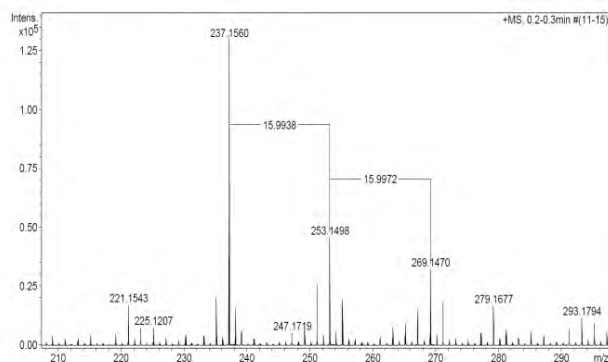


Figura 3. Espectro del hidrolizado con KOH

De las fracciones 8, 9 y 10 se observa un solo compuesto por TLC, se juntaron las fracciones y se concentraron a presión reducida obteniendo 30 mg de un aceite, este fue analizado por EM-ESI(-) y se obtiene el espectro de la figura 4, donde el pico base con una relación m/z 159.03 corresponde al ácido oxadípico.

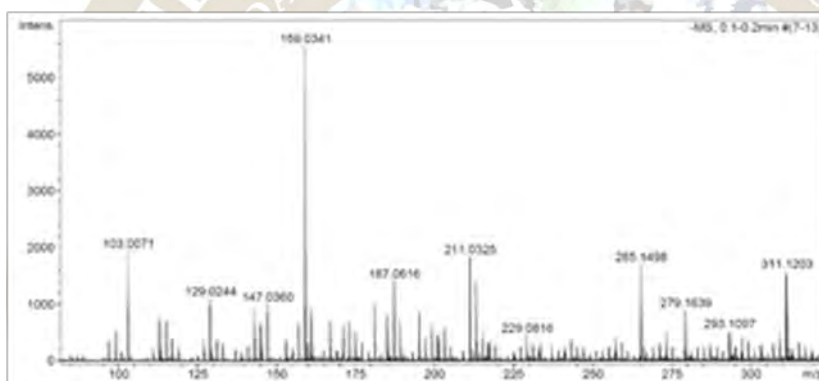
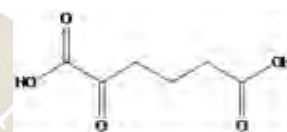


Figura 4. Espectro del hidrolizado con KOH

Los resultados obtenidos son preliminares y corresponden a una primera etapa de éste proyecto, en consecuencia se dará continuidad al estudio de los metabolitos secundarios de la semilla de éste fruto (*Persea americana*).

CONCLUSIÓN

Como se observa en las estructuras obtenidas por EM podemos notar que la semilla del aguacate contiene en su mayoría ácidos grasos de cadena larga y ésteres aromáticos lo que corresponde a la literatura consultada, como estructuras novedosas se muestran el ácido oxadípico y 4-Metoxifenilheptanoato.

Se continúa con el estudio de la semilla del aguacate (*Persea Americana*) mediante el trabajo de purificación del resto de compuestos detectados, utilizando cromatografía en columna y su posterior caracterización por espectroscopia de ^1H - y ^{13}C -RMN.

BIBLIOGRAFÍA

1. Adeyemi O.O, Okpo S.O and Ogunti O.O: Analgesic and anti-inflammatory effect of the aqueous extract of leaves of *Persea americana* Mill (Lauraceae). *Fitoterapia* 73: (2002) 375-380.
2. Lu Q.Y, Arteaga J.R, Zhang Q., Huerta S., Go V.L and Heber D. Inhibition of prostate cancer cell growth by an avocado extract: role of lipid-soluble bioactive substances. *J. Nutr. Biochem.* 16: (2005): 23-30.
3. Soong, Y. and Barlow, P.J. Antioxidant activity and phenolic content of selected fruit seeds. *Food Chem.*, 88(3): (2004) 411-417



QUÍMICA DE PRODUCTOS NATURALES(QPNT)

ANÁLISIS CUALITATIVO DE ENZIMAS Y ALCALOIDES EN SEMILLAS DE CALABAZA DE LA ESPECIE *CUCURBITA MAXIMA*.

Yolanda Caballero Arroyo, Rosa Luz Cornejo Rojas, Katia Solórzano Maldonado, Fernando Castillo Dimas. Facultad de Química, UNAM. Cd. Universitaria 04510, Ciudad de México. Tel. 56223747. yca@unam.mx.

Resumen

A las semillas de la calabaza Cucurbita máxima, las más consumidas en México, se les han atribuido propiedades benéficas a la salud, principalmente al sistema digestivo. El objetivo de esta investigación fue el de identificar algunos componentes bioactivos que sustenten tales propiedades. Mediante el análisis químico realizado, se evidenció la presencia de amilasas, glucosidasas α y β , y peroxidasas; algunas de estas enzimas favorecen la digestión. Se detectó la presencia de alcaloides, lo cual manifiesta la existencia de cucurbitina, un aminoácido con propiedades antihelmínticas.

Introducción:

La Cucurbita maxima es una especie de calabaza endémica de Mesoamérica, que tiene un amplio uso tanto con fines alimentarios como medicinales. Las semillas de esta calabaza, comúnmente conocidas como pepitas, son las más consumidas en México; presentan altos contenidos de aceite y de proteínas y se les atribuyen propiedades antihelmínticas, así como efectividad en el control de la diabetes y de enfermedades cardiovasculares. Por siglos, la tradición oral ha recomendado su empleo para facilitar el proceso de la digestión y para el cuidado de la microbiota intestinal; particularmente en México, las pepitas de calabaza se usan frecuentemente como tratamiento para eliminar parásitos intestinales (lombrices y tenia). La actividad antiparasitaria y digestiva ha sido comprobada experimentalmente y es atribuida a la presencia de compuestos bioactivos, al no presentar efectos secundarios dañinos, se puede asumir que su utilización no representa un riesgo para la salud.

De esta información surgió el interés por el estudio de las semillas de calabaza, y en particular por la identificación de las sustancias bioactivas presentes en ellas. El presente trabajo forma parte de una extensa investigación consistente en la detección e identificación de los componentes químicos que sustentan las propiedades que se le han adjudicado a las semillas de Cucurbita maxima.

Este proyecto se realizó en una estancia estudiantil de la carrera de Química en Alimentos, durante el semestre 2016-2 en el Departamento de Química Orgánica de la Facultad de Química, UNAM.



Objetivos

Llevar a cabo la identificación de los metabolitos presentes en semillas de *Cucurbita maxima* como enzimas y alcaloides, mediante métodos prácticos y sencillos. Determinar si las semillas de esta especie contienen compuestos bioactivos cuya presencia sustente los beneficios que de acuerdo, tanto a la tradición oral como a estudios publicados, proporcionan a la salud humana.

Metodología

En primera instancia, se llevó a cabo una revisión bibliográfica respecto a *Cucurbita maxima* y respecto a los métodos descritos para realizar la determinación de los compuestos de interés en las semillas de calabaza. Se eligieron las técnicas más adecuadas, para llevar a cabo los análisis con el equipo y material con el que se cuenta en un laboratorio de licenciatura de la Facultad de Química.

A las semillas de calabaza, adquiridas en el mercado de la Merced, se le realizaron pruebas de calidad y pruebas sensoriales, de acuerdo a la Norma Oficial Mexicana NOM-247-SSA1-2008.

Posteriormente se molieron las semillas; se realizó la extracción de los compuestos no polares de la semilla molida, empleando el método de extracción continua con el aparato Soxhlet, utilizando hexano como

disolvente. Se obtuvieron dos fracciones: el aceite y la semilla desengrasada, a ésta última se le realizó el análisis químico que se describe a continuación en la tabla no.1.

Tabla 1. Análisis químico a la semilla desengrasada

PRUEBA	DESCRIPCIÓN
Humedad	Por método gravimétrico, utilizando una termobalanza.
Presencia de almidón	Utilizando el reactivo lugol (disolución de yodo-yoduro de potasio). El almidón y el yodo interactúan para formar un complejo azul intenso.
Identificación de amilasas	Utilizando una solución de almidón y lugol como revelador. En presencia de una amilasa, el almidón se hidroliza y no se observa el complejo azul característico.
Identificación de α-glucosidasas	Se utilizó el α -glucósido sintético: 4-nitrofenil- α -D-glucopiranosido, el cual en presencia de una α -glucosidasa libera el 4-nitrofenol de color amarillo.
Identificación de β-glucosidasas	Para esta prueba se usó el galactósido sintético: 2-nitrofenil- β -D-galactopiranosido. Por efecto de una β -glucosidasa se produce 2-nitrofenol, de color amarillo.
Identificación de peroxidadas	Utilizando agua oxigenada. En presencia de una peroxidasa, el H_2O_2 se descompone.
Identificación de alcaloides	Utilizando dos reactivos: el reactivo de Hager y el de Mayer, los cuales reaccionan con los alcaloides formando precipitados coloridos.

Resultados

Los resultados de las pruebas realizadas a la semilla desengrasada se muestran en la siguiente tabla.

Tabla 2. Resultados del análisis químico a la semilla desengrasada

PRUEBA	RESULTADO
Humedad	Promedio de 5.45% de humedad
Presencia de almidón	Negativa
Identificación de amilasas	Positiva
Identificación de α-glucosidasas	Positiva
Identificación de β-glucosidasas	Positiva
Identificación de peroxidadas	Positiva
Identificación de alcaloides	Positiva

Conclusiones

- De acuerdo al protocolo para el estudio de semillas y granos, a las semillas de *Cucurbita maxima* se les realizaron pruebas rápidas para determinar su calidad, encontrándose que eran de buena calidad.
- Las semillas de calabaza presentan un porcentaje muy bajo de humedad, lo que implica que se puedan almacenar durante periodos de tiempo largos sin presentar ninguna alteración en sus características fisicoquímicas.
- Aunque se ha comprobado experimentalmente que las semillas de calabaza poseen un elevado contenido de proteínas y de fibra, no contienen almidones.
- Las semillas contienen amilasas, α -glucosidasas, β -glucosidasas y peroxidadas. Algunas de estas enzimas favorecen la digestión.

- El resultado positivo de la prueba de alcaloides, puede ser originado por la presencia de **cucurbitina**, que es un aminoácido al que se le atribuyen las propiedades antihelmínticas y tenífugas.
- Con base en los resultados obtenidos respecto a la presencia de metabolitos primarios y secundarios en las pepitas de calabaza, se puede concluir que las semillas de *Cucurbita maxima* reúnen los requisitos necesarios para ser clasificadas como “alimento funcional”, y que por lo tanto, es aconsejable que se incorporen a la dieta de la población mexicana.
- Es importante dar a conocer los resultados de esta investigación y propiciar un mayor consumo de semillas de calabaza para beneficio de los consumidores y de los productores mexicanos.

Bibliografía:

- Norma Oficial Mexicana NOM-247-SSA1-2008, Productos y servicios. Cereales y sus productos. Cereales, harinas de cereales, sémolas o semolinas. Alimentos a base de: cereales, semillas comestibles, harinas, sémolas, semolinas o sus mezclas. Disposiciones y especificaciones sanitarias y nutrimentales. Métodos de prueba.
- Badui S., Nutracéuticos, fitoquímicos y alimentos funcionales, En: Badui S. *Química de alimentos*, México, Ed. Pearson, Quinta edición, capítulo 15 (2013).
- Manual de prácticas Química orgánica III para QFB (1521), Departamento de Química Orgánica. Facultad de Química UNAM, Semestre 2015-1, pág. 28-29.
- Biblioteca digital de la medicina tradicional mexicana. UNAM. 2009.
<http://www.medicinatradicionalmexicana.unam.mx/monografia.php?l=3&t=&id=7313>
- Gómez, M. Desarrollo y evaluación de estrategias analíticas para la caracterización de compuestos bioactivos en alimentos funcionales. Editorial de la Universidad de Granada (2010).
- Protocolos Experimentales para la Asignatura de Laboratorio de Tecnología de Alimentos, Departamento de Alimentos y Biotecnología. Facultad de Química UNAM, Semestre 2014-2, p 16-28.

EXTRACCIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE MUCÍLAGO DE MEMBRILLO, XOCONOSTLE, TAMARINDO Y NOPAL PARA SU POSIBLE USO EN LA FORMULACIÓN DE CÁPSULAS DE ADMINISTRACIÓN ORAL.

M Lizbeth Montúfar²; A Alejandra Castañeda²; Victor Varela Guerrero^{1,2}; María Fernanda Ballesteros Rivas^{1,2*}

¹Facultad de Química, Universidad Autónoma del Estado de México, Paseo Colón y Paseo Toluca S/N, Toluca, Estado de México, C.P. 50120, México.

²Centro Conjunto de Investigación en Química Sustentable UAEM-UNAM, Carretera Toluca-Atlaconulco, km 14.5, Toluca, Estado de México, C.P. 50200, México

Email: misshy_ma@hotmail.com

Resumen

Este trabajo estudia la viabilidad del uso de extracto de membrillo, xoconostle, tamarindo y nopal en la formulación de cápsulas de fármacos para vía oral con el objetivo de la posible obtención de una cápsula que ayude a potenciar las características fisicoquímicas de los principios activos y la posible disminución de efectos nocivos. Por lo que se realizaron análisis termo gravimétrico, pruebas de disolución y microscopía electrónica de barrido (SEM) pues mediante el conocimiento de las propiedades terapéuticas y características analizadas de cada mucílago nos indicaran de mejor manera las propiedades que estos le podrían aportar a la cápsula.

Introducción

Los mucílagos son polisacáridos complejos solubles en agua que ayudan a la germinación de las semillas, estos son extraídos de células vegetales; de manera general la mayoría de los mucílagos presentan propiedades antiinflamatorias, antibacteriales y antioxidantes aun que por sus componentes específicos contienen otras propiedades más distintivas por ejemplo en estudios recientes con mucílago de membrillo se conoce que inhibe la proliferación celular de cáncer en colon y renal; se emplea en el tratamiento hipoglucémico y posee propiedades hepatoprotectoras, además por el contenido de flavonoides tal como la quercitina actúa como antiviral. El de Nopal tiene un alto contenido de calcio que ayuda a la regeneración celular, se usa para el tratamiento de diabetes e hiperglucemia de igual manera evita la propagación de células cancerígenas. En cuanto al xoconostle posee las mismas características farmacológicas que el nopal sin embargo la más dominante de este es que mejora la producción de insulina sérica y posee un alto contenido de ácido fólico. En el tamarindo encontramos que aumenta la reabsorción de nutrientes en huesos y aminora su degeneración, inhibe enzimas responsables de metástasis cancerígenas así como también es útil como expectorante. (Española 1936, Gennaro 2003, Hernandez 2010). (Forni, Penci et al. 1994, Fattouch, Caboni et al. 2007, Oliveira, Costa et al. 2012) (Olivares-Pérez, Toxqui-López et al. 2012). (Sundaram, Hemshekhar et al. 2015).

Por otro lado se sabe que existen diferentes vías de administración empleados para la disposición de fármacos siendo la vía oral la más utilizada, sin embargo esta vía de administración tiene sus desventajas ya que antes de que el fármaco sea absorbido tiene que pasar por el sistema digestivo lo que afecta las propiedades fisicoquímicas y reológicas por lo que un fármaco debe tener un buen recubrimiento que sea capaz de mantenerlo estable y brindarle protección, una de las técnicas empleadas es la encapsulación, la cual se basa en el recubrimiento de fármacos aportando una liberación y distribución más controlada. {Simi, 2010 #14} Por lo que se propone el empleo de esta técnica utilizando mucílagos en su formulación para la posible obtención de una cápsula que aporte protección a principios activos y pueda potenciar sus propiedades farmacéuticas.

Exposición

En la actualidad ya existen recubrimientos y excipientes que ayudan al principio activo a llegar al sitio de absorción, sin embargo, estos al ser sintéticos pueden llegar a producir efectos nocivos a la salud tales como alergias y/o efectos tóxicos al organismo de ahí la necesidad de buscar alternativas más amigables con el organismo. Por ello en este trabajo se propone implementar el uso de mucílagos en la formulación de cápsulas. En cuanto a la extracción de los mucílagos se debe tomar en cuenta ciertas condiciones ya que cada uno tiene una composición diferente; es por eso que se manejan diferentes temperaturas y disolventes, de otra manera podrían verse afectados algunos compuestos de importancia para el estudio o incluso no serían extraídos pues no todos tienen la misma polaridad.

Mediante Scanning Electron Microscope (SEM) se evaluó la porosidad de los mucílagos; en las cápsulas se observó el diámetro y el área superficial de estas. Con el análisis termo gravimétrico Termo Gravimetric Analysis (TGA) y el Differential Scanning Calorimetry (DSC) se evaluó la estabilidad de los mucílagos. Por medio de la prueba de disolución a pH de 1.4, 5 y 8, se estudió el comportamiento de las cápsulas con mucílagos.

Materiales

Alcohol etílico 95%, Alcohol isopropílico, HCl, Agua destilada, Alginato de sodio, Colágeno, Cloruro de calcio, NaOH, ácido acético

Método(Hemmati and Mohammadian 2000, Olivares-Pérez, Toxqui-López et al. 2012)

Extracción de mucílagos

Membrillo: Hervir 17.5g de membrillo deshidratado en 1L de agua por 4hrs, este es filtrado a vacío y el filtrado obtenido se centrifuga a 3500 rpm durante 10min, se acidifica a un pH de 2 y se hace una reducción por 4hrs a 90°C; agregar alcohol etílico en relación 1:5, dejar en hielo por 2hrs y centrifugar a 3500rpm por 10min. Realizar 3 lavados con alcohol etílico al precipitado obtenido y un último lavado con acetona.

Tamarindo: Pelar 100g de semillas de tamarindo y colocarlas en un vaso de precipitado con 1L de agua en constante agitación a 80°C por 4hrs. Centrifugar en las mismas condiciones, adicionar alcohol etílico en relación 1:5 dejar en hielo por 2hrs, centrifugar y recolectar precipitado. Realizar lavados.

Nopal y xoconostle: Licuar con una relación de agua 1:7, filtrar y continuar con el mismo procedimiento que el tamarindo pero a una temperatura de 40°C y usando como solvente el alcohol isopropílico en relación 1:3.

Técnica de encapsulación {Simi, 2010 #14}

Solución A: 0.62g de alginato disuelto en 15mL de agua, 0.25g mucílago disuelto en 10mL de agua destilada en constante agitación.

Solución B: 0.2g de colágeno 0.74g de CaCl en 25mL de solución de ácido acético al 2% con agitación. Mediante goteo se agrega la solución A en la solución B y se sacan las capsulas posteriormente se dejan secar.

Pachuca, Hidalgo

Discusión de Resultados



Figura 1: extracción de xoconostle

La extracción de los mucílagos se realizan a 40°C, 80°C y 90°C ya que los compuestos que estos tienen se ven modificados y como cada planta, flor o fruto contiene diferentes compuestos y polaridades distintas se utilizan solventes más afines a estos para su extracción.

Para la prueba de absorción de agua se tomó .25mg de cada mucílago y se les agregó 25mL de agua todos en agitación constante; mediante esta prueba cualitativa se observó que el mucílago con mayor absorción fue el xoconostle siendo el mucílago de tamarindo el que menos cantidad de agua absorbió.

Por microscopía SEM figura 2A que tanto el nopal como el xoconostle muestran una mayor porosidad que fue de 112µm y 114µm. El membrillo tiene poros más cerrados por lo que podría utilizarse para proteger mejor al fármaco. Por último el de tamarindo 87.5µm similar al de los huesos.(Sundaram, Hemshekhar *et al.* 2015). En cuanto a las cápsulas obtenidas figura 2B las de tamarindo tienen una buena cobertura miden 747µm, el xoconostle midió 960 µm y membrillo 2.25mm.

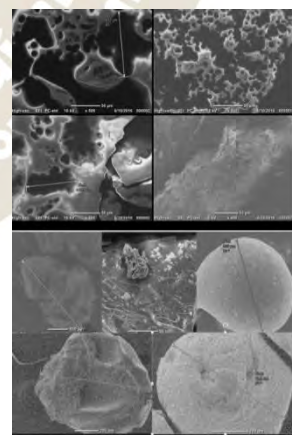


Figura 2:10KV, 50µm. Figura A mucílagos. Figura B: capsulas

TGA y DSC de mucílago de membrillo, nopal, tamarindo y xoconostle respectivamente. Se observa en la figura 3A que resulta con una mejor estabilidad térmica es el mucílago de tamarindo así como también es el que menos tiene una pérdida de masa figura 3B

Prueba de pH : Con las cápsulas obtenidas se realizó una simulación con soluciones a un pH parecido al sistema digestivo, que van de 1.4 del estómago, 5 del intestino delgado y de 8 por el intestino grueso a una temperatura de $37\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 0.5$ con agitación continua, donde se observó que todos los mucílagos obtenidos soportan los diferentes pH sin embargo el que obtuvo mayor resistencia fue el tamarindo pues no tubo cambios en ninguno; el membrillo es resistente al del estómago y es más soluble al del intestino grueso, finalmente el nopal y xoconostle cambia un poco en el pH del estómago pero en el intestino delgado y grueso no hay disolución.

Conclusión

Observando los resultados obtenidos hasta el momento el mucílago de membrillo tiene una buena cobertura y poca porosidad lo que permitiría que el fármaco llegue al sitio diana más protegido, el mucílago de tamarindo puede mantenerse más estable a altas temperaturas lo que favorecería la vida útil o de anaquel del fármaco, en cuanto al mucílago de nopal gracias a su porosidad puede capturar más principio activo al igual que el xoconostle. En cuanto a las pruebas de pH a las cápsulas ya obtenidas se observó que el que mejor se disolvió a pH 8 fue el membrillo este puede favorecer a fármacos que van dirigidos a ese sitio diana, las cápsulas con nopal y xoconostle se comienzan a disolver a 1.4 por lo que esta se utilizaría para fármacos dirigidos al estómago, sin embargo aún se continua con el análisis para conocer mejor su comportamiento y propiedades.

Referencias

- Española, R. A. (1936). Diccionario de la lengua española, Espasa-Calpe.
- Fattouch, S., et al. (2007). "Antimicrobial activity of Tunisian quince (*Cydonia oblonga* Miller) pulp and peel polyphenolic extracts." *Journal of Agricultural and Food Chemistry* **55**(3): 963-969.
- Forni, E., et al. (1994). "A preliminary characterization of some pectins from quince fruit (*Cydonia oblonga* Mill.) and prickly pear (*Opuntia ficus indica*) peel." *Carbohydrate polymers* **23**(4): 231-234.
- Gennaro, A. R. (2003). Remington Farmacia, Editorial Médica Panamericana.
- Hemmati, A. A. and F. Mohammadian (2000). "An investigation into the effects of mucilage of quince seeds on wound healing in rabbit." *Journal of herbs, spices & medicinal plants* **7**(4): 41-46.
- Hernandez, A. G. D. (2010). Tratado de nutrición: Nutrición clínica, Ed. Médica Panamericana.
- Olivares-Pérez, A., et al. (2012). "Nopal cactus (*Opuntia Ficus-Indica*) as a holographic material." *Materials* **5**(11): 2383-2402.
- Oliveira, A. P., et al. (2012). "Targeted metabolites and biological activities of *Cydonia oblonga* Miller leaves." *Food Research International* **46**(2): 496-504.
- Rodríguez, J., et al. (2016). "Current encapsulation strategies for bioactive oils: From alimentary to pharmaceutical perspectives." *Food Research International* **83**: 41-59.
- Sundaram, M. S., et al. (2015). "Tamarind seed (*Tamarindus indica*) extract ameliorates adjuvant-induced arthritis via regulating the mediators of cartilage/bone degeneration, inflammation and oxidative stress." *Scientific reports* **5**.

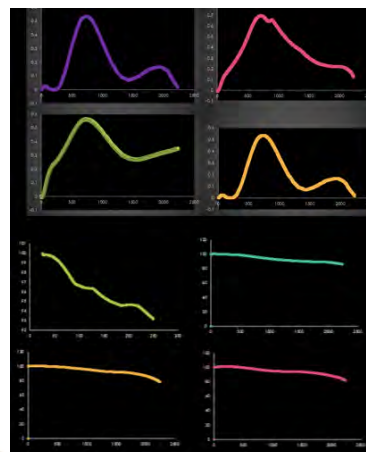


Figura 3A TGA Y Figura 3B DSC Temperatura de 0 a 200°C

AISLAMIENTO Y CARACTERIZACIÓN QUÍMICA DE METABOLITOS SECUNDARIOS DE *AGERATINA ESPINOSARUM*.

Yordin Donald Ocampo Acuña, Ma. De los Ángeles Ramírez Cisneros, Ma. Yolanda Ríos Gómez. Centro de Investigaciones Químicas, IICBA, UAEM; Av. Universidad 1001 Col. Chamilpa 62209 Cuernavaca, Morelos, México
yordin.ocampo@uaem.edu.mx

1.- RESUMEN

México cuenta con una gran biodiversidad, sin embargo solo un 20% de sus especies vegetales ha sido estudiadas.¹ Especies como *Ageratina espinosarum* no cuentan con estudios previos, el análisis fitoquímico del extracto hidro-alcohólico de sus partes aéreas permitió la obtención de los siguientes compuestos de tipo flavonoide: sakuranetina (1), 4'.7-O-metilnaringenina (2), persicogenina (3), 4'- metilchrisoeryol (4), Alysifolinona (5) homoheriodictiol (6), naringenina (7), y una chalcona ciliciona-b (8). Este trabajo fue financiado por el Proyecto CONACyT 241044

2.- INTRODUCCIÓN

Los productos naturales aislados de plantas o de microorganismos representan un 48-50% del total de compuestos químicos usados para el tratamiento de enfermedades humanas, lo que demuestra la importancia de su estudio.

La química de productos naturales es la rama de la ciencia que se encarga del estudio de los productos metabólicos no indispensables para la vida, en estos se incluyen alcaloides, flavonoides, terpenoides, glucósidos, lignanos, etc. Su estudio abarca el aislamiento, elucidación estructural, ruta metabólica, interacción de dichos metabolitos en el cuerpo humano, evaluación de propiedades físicas, actividad biológica, síntesis y/o modificación estructural.¹

En México desde la época prehispánica se han utilizado plantas medicinales para curar todo tipo de enfermedades y malestares, nuestro país cuenta con la cuarta biodiversidad vegetal más rica en el mundo solo después de Brasil, Colombia y China,² la mayor parte de las plantas son endémicas, sin embargo se estima que solo el 20% cuentan con algún estudio químico o biológico¹.

La familia Asteraceae se encuentra distribuida por todo el mundo, primordialmente en zonas templadas y subtropicales, gran parte de los géneros encontrados en Norteamérica, principalmente en Estados Unidos y Canadá, son compartidos con la zona norte de nuestro país, lo que convierte a esta región en la más rica en miembros de esta familia en todo el mundo³. Se estima que en México se encuentran alrededor de 387 géneros que incluyen 2,861 especies⁴. Uno de ellos es el género *Ageratina*, el cual está compuesto por aproximadamente 290 de especies⁵, las cuales han sido utilizadas durante años en la medicina tradicional para el tratamiento de micosis superficial, infecciones de la piel y heridas, así como por su efecto antiinflamatorio. Se ha establecido la composición química de los aceites esenciales así como de los extractos alcohólicos de distintas especies de *Ageratina*, encontrándose flavonoides, como flavonas y flavanonas, crómenos, mono, di y triterpenos⁶. Con base en esto, la familia Asteraceae es objeto de estudio de nuestro grupo de investigación, lo que permite que especies como *Ageratina espinosarum* incluso sin contar con estudios químicos o biológicos sean consideradas como candidatas para la identificación de potenciales marcadores fitoquímicos.

3.-OBTENCIÓN DE MATERIAL

El material vegetal fue recolectado en la comunidad de Orizabita, Hidalgo. Por el M. en C. Ramiro Ríos Gómez y fue depositada en el herbario de la Facultad de Estudios Superiores Zaragoza, UNAM con número FEZA-15059.

Las partes aéreas de *Ageratina espinosarum* se dejaron secar a temperatura ambiente, una vez secas se trituraron obteniéndose 182.2 g del material. Posteriormente se maceraron con 4L de MeOH/H₂O 85:15 durante 72 h en tres ocasiones. El extracto se recuperó por destilación al vacío a una temperatura de 65°C, al término de este proceso se recuperaron 108.4 gramos de extracto obteniéndose un rendimiento del 58.2%.

3.1.-EQUIPOS Y MATERIALES

Lámpara de luz ultravioleta (UV) modelo UVGL-25 (234 y 366 nm), equipos de resonancia magnética nuclear (RMN) Varian Mercury de 200 y 400 MHz y Bruker Avance HD 500 MHz para la elucidación

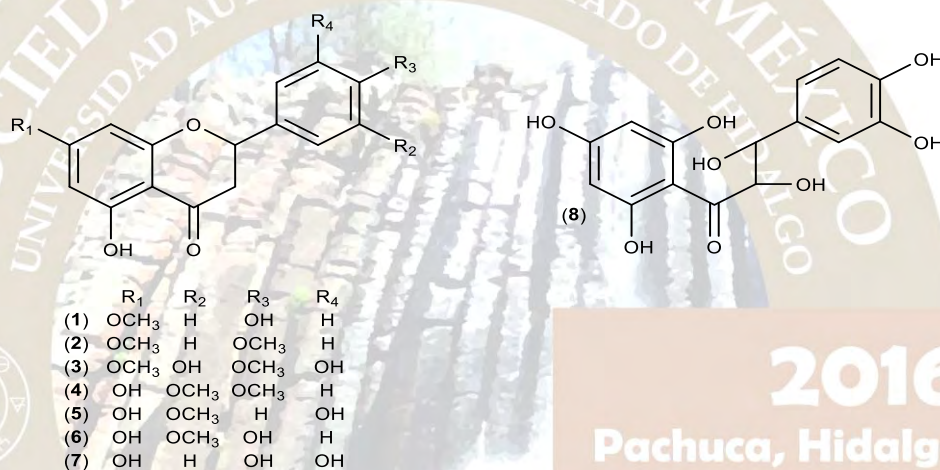
estructural, utilizando los disolventes deuterados: cloroformo (CDCl_3), acetona ($\text{C}_3\text{D}_6\text{O}$) o metanol (CD_3OD), placas de base de aluminio de 20 x 20 cm que soportan como fase estacionaria silica gel de 1 mm de espesor, y como revelador se utilizó sulfato cerico amoniacal $[(\text{NH}_4)_4\text{Ce}(\text{SO}_4)]$ al 1% en ácido sulfúrico (H_2SO_4) 2N.

3.2.-SEPARACIÓN CROMATOGRÁFICA DE LOS CONSTITUYENTES QUÍMICOS DEL EXTRACTO HIDRO-ALCOHÓLICO DE LAS PARTES AÉREAS.

96.1 g del extracto hidro-alcohólico se adsorbieron en 100 g de silica gel y fueron aplicados en una columna cromatografica de 5 cm de diámetro empacada con 100 g más de silica gel. La elución se inició con hexano-AcOEt (90:10), colectando fracciones de 200 ml, realizando incrementos de polaridad. El proceso fue monitoreado por cromatografía en capa fina (CCF) y concluyó con la obtención de 111 fracciones. De acuerdo a su similitud en CCF, estas se reunieron para posteriormente realizar recromatografías sucesivas con el propósito de obtener compuestos puros.

4.-RESULTADOS

Mediante procesos cromatograficos sucesivos se logró la purificación de 8 compuestos cuya identidad fue establecida con base en sus datos espectroscópicos como los flavonoides **1-8**.



2016
Pachuca, Hidalgo

5.-DISCUSIÓN

Los espectros de RMN ^1H de los compuestos **1-7** presentan una señal simple alrededor de 12 ppm que corresponde a un hidrógeno quelatado, en la zona de protones aromáticos se evidencia la sustitución de tipo AB *meta* para el anillo A diferenciándose en la sustitución del anillo B la cual puede ser ABX o A₂B₂, dependiendo del compuesto analizado. Alrededor de 5 ppm se encuentra el hidrógeno base de oxígeno H-2 con $J = 12$ y 3 Hz del anillo C, adicionalmente, estos espectros presentan 2 señales entre 2-3 ppm, con una J aproximada de 17, 12 y 3 Hz, la cual corresponde a los H-3 diasterotópicos característicos de las flavanonas. Las diferencias estructurales se deben a modificaciones secundarias y las posiciones de -OH y -OMe fueron asignadas por HMBC. Para el compuesto **8** las señales diagnósticas son H-2 y H-3 correspondientes a -CH base de oxígeno, además de presentar la ruptura del anillo C.

Del análisis de los espectros de RMN 1D y 2D (^1H , ^{13}C , COSY, HSQC Y HMBC) de los 8 compuestos obtenidos del extracto hidro-alcohólico de las partes aéreas de *Ageratina espinosarum* y su comparación con la literatura, se lograron caracterizar 7 flavanonas sakuranetina (**1**), 4'.7-O-metilnaringenina (**2**), persicogenina (**3**), 4'- metilchrisoeryol (**4**), (**5**), homoheriodictiol (**6**), naringenina (**7**), y una chalcona ciliciona-b (**8**).

6.-CONCLUSIONES

Ageratina espinosarum biosintetiza compuestos de tipo flavanona y chalcona, lo que indica que la ruta mixta del ácido shikímico-policétidos es la que se encuentra más activa en esta especie.

AGREDECIMIENTOS

Este trabajo fue financiado por CONACyT a través del proyecto 241044

7.-BIBLIOGRAFÍA

1. Desarrollo, I. y. 'ANALIZAN EN LA UNAM LA QUÍMICA DE LAS PLANTAS'. Available at: http://www.dges.unam.mx/boletin/bdboletin/2015_397.html. (Accessed: 22nd June 2016)
2. Xu, R., Ye, Y. & Zhao, W. *Introduction to natural products chemistry*. (CRC Press, 2011).
3. Villaseñor, J. L. La familia asteraceae en México. *Rev. Soc. Mex. Hist. Nat.* **44**, 117–124 (1993).
4. Turner, B. L.; Nesom, G. L. in *Biological diversity of Mexico: origins and distribution*. (ed. Ramamoorthy, T. P.; Bye, R. A.; Lot, A.; Fa, J. E.) 559–575 (Oxford University Press, 1993).
5. Porras, J. Aislamiento e identificación de derivados de Timol obtenidos de la planta *Ageratina cylindrica*. 104 (2011).
6. Torres-Barajas, L. *et al.* Chemical composition and evaluation of antibacterial activity of essential oils of *ageratina jahnii* and *ageratina pichinchensis* collected in Merida, Venezuela Composicion quimica y evaluacion de la actividad antibacteriana de los aceites esenciales de age. *Bol. Latinoam. y del Caribe Plantas Med. y Aromat.* **12**, 92–98 (2013).



CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL DE SAPONINAS OBTENIDAS DE HOLOTÚRIDOS POR RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR

Medina-Gómez, Sara;¹ Quijano, Leovigildo;² Mena-Rejón, Gonzalo;³ Mirón-López, Gumersindo¹

¹ Laboratorio de Resonancia Magnética Nuclear, Facultad de Química, Universidad Autónoma de Yucatán, Yucatán, México

² Instituto de Química. Universidad Nacional Autónoma de México. Circuito Exterior, Ciudad Universitaria, 04510 México, D.F., México.

³ Laboratorio de Química Farmacéutica, Facultad de Química, Universidad Autónoma de Yucatán, Yucatán, México.

Email: sara.medinagom@gmail.com, quijano@unam.mx, mrejon@correo.uady.mx, gmiron@correo.uady.mx

Resumen:

El objetivo del presente trabajo fue establecer una metodología para la caracterización estructural de la cadena oligosacárida de saponinas triterpénicas empleando experimentos selectivos TOCSY 1D. Los compuestos fueron purificados a partir de extractos de la pared corporal de los pepinos de mar *Holothuria floridana* y *Astichopus multifidus* por medio de Cromatografía Líquida de Alta Eficiencia (CLAE). La determinación de las estructuras de los compuestos se llevó a cabo empleando RMN-¹H, ¹³C, experimentos DEPT90° y 135, así como experimentos bidimensionales COSY, TOCSY, NOESY, HSQC y HMBC. La asignación de los protones de las unidades monoméricas de carbohidratos se realizaron, de manera inequívoca, con experimentos selectivos TOCSY 1D.

Introducción:

En las últimas décadas se ha prestado especial atención al estudio de los productos de origen marino, pues han mostrado contener una gran cantidad de metabolitos biológicamente activos. Dentro de los animales marinos más estudiados se encuentran las especies de holotúridos, también conocidos como pepinos de mar, ya que poseen un alto índice de demanda comercial. Desde el punto de vista químico se ha encontrado una gran cantidad de metabolitos biológicamente activos en los holotúridos; dentro de estos metabolitos se encuentran las saponinas o triterpenos glucosilados; los cuales han llamado la atención de los investigadores al mostrar actividades antitumorales, antiinflamatorias, antimicrobianas, citostáticas y antineoplásicas, colocándose en un sitio de interés para el desarrollo de compuestos líder en la elaboración de nuevos fármacos.¹⁻³

Uno de los mayores retos encontrados en el estudio de las saponinas obtenidas de holotúridos es la determinación de su estructura molecular puesto que se trata de moléculas formadas por una base triterpénica y una secuencia de azúcares que puede variar en la cantidad de los mismos. Las primeras determinaciones estructurales de este tipo de compuestos se realizaron por medio de espectrometría de masas aplicando bombardeo con átomos rápidos. Actualmente, con el advenimiento de experimentos de Resonancia Magnética Nuclear en una y dos dimensiones, homo y heteronucleares cada vez más poderosos, así como los experimentos selectivos, esta tarea se realiza de manera más exacta e inequívoca.^{4,5}

Materiales y métodos:

Las saponinas triterpénicas fueron purificadas de extractos obtenidos de la pared corporal de *Holothuria floridana* y *Astichopus multifidus*, capturados en las costas del estado de Yucatán, mediante Cromatografía de Líquidos de Alta Eficiencia (CLAE); para lo cual se utilizó un cromatógrafo de líquidos marca Beckman modelo System Gold, las condiciones de análisis fueron: una columna Agilent zorbax semi-preparativa C18 de dimensiones 9.6 x 250 mm con diámetro de partícula de 5 µm, utilizando como fase móvil una mezcla de disolventes compuesta por Metanol:Acetonitrilo:Agua en proporción 1:1:1, en modo isocrático, con un flujo de 3 mL/min. El detector UV de arreglo de diodos se fijó a 210 nm.

Los experimentos de Resonancia Magnética Nuclear fueron realizados en un equipo marca Bruker modelo Avance de 400 MHz, con una sonda dual de 5 mm con un gradiente protegido en z y una sonda multinuclear inversa de 5 mm. Todos los experimentos se realizaron empleando piridina-d₅ y como referencia se utiliza la señal del disolvente residual sin deuterar, 8.74 ppm para ¹H y a 150.4 ppm para ¹³C.

Resultados y discusión:

A partir del músculo de *A. multifidus* se purificaron dos saponinas, asticopósido C y esticlorósido B₂, en tanto de *H. floridana* se purificaron tres, holoturinas A₁, A₂ y B₂.

En el espectro de RMN-¹H del asticopósido C (Fig. 1) se observaron seis señales simples entre 1.00-1.9 ppm las cuales corresponden a metilos presentes en el núcleo triterpénico y que son características de núcleos de tipo holostano. También se observaron: una señal doble a 1.77 ppm con una $J=5.5$ Hz, atribuida al metilo de la quinovosa, una señal a 2.14 ppm correspondiente a un grupo metino de acetato, el cual está presente en la cadena lateral; dos señales a 3.31 y 3.48 ppm que pertenecen a los protones H3 y H9 de la aglicona; dos señales dobles a 3.88 y 3.89 ppm con $J=3.82$ y 3.76 Hz respectivamente, correspondientes a los metilos de dos metilglucosas. Los protones anoméricos generaron las correspondientes señales dobles entre 4.7 y 5.4 ppm.

En el espectro de RMN-¹³C (Fig. 2), así como en los experimentos DEPT 135° y APT del asticopósido C se observó la presencia de 68 señales correspondientes a un número igual de carbonos, siendo 10 de ellos metilos, 15 metilenos, 34 metinos y nueve carbonos cuaternarios, de los cuales dos corresponden a un carbonilo de acetato (171.1 ppm) y el otro un carbonilo de γ -lactona (180.2 ppm). En la región de 150-120 ppm se presentaron cuatro señales correspondientes a un mismo número de carbonos insaturados. Finalmente se observó la presencia de seis señales de carbono entre 110 y 100 ppm pertenecientes a los carbonos anoméricos de los azúcares presentes.

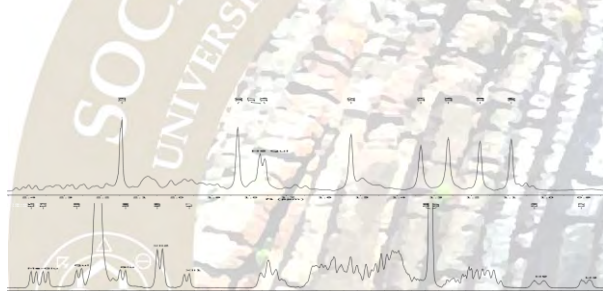


Figura 1. Espectro RMN-¹H del asticopósido C
DEPT 135° y

se muestran los
presentes.

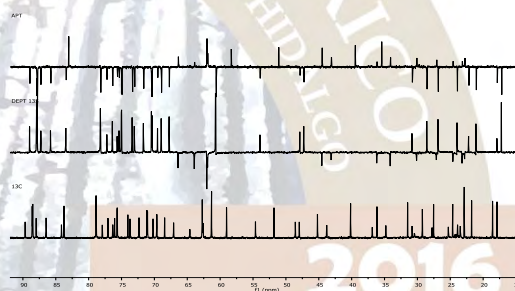


Figura 2. Espectros de RMN-¹³C,
APT del
asticopósido C. Ampliación donde
metinos y metilenos

Los experimentos HSQC y HMBC se emplearon para realizar la asignación completa de las señales y confirmar la estructura.

La asignación de los protones de la cadena oligosacárida se realizó mediante el experimento TOCSY-1D. Para obtener los sistemas de cada unidad se irradió el hidrógeno anomérico de cada una, obteniendo así seis sistemas a 4.78 ppm (1911.37 Hz para la Xil1), 4.88 ppm (1950.80 Hz para la Xil2), 5.01 ppm (2005.80 Hz para la Glu2), 5.18 ppm (2070.22 Hz para la Qui), 5.30 ppm (2118.90 Hz para la MeGlu1) y 5.34 ppm (2136.75 Hz para la MeGlu2). La determinación del sistema de hidrógenos para cada unidad de azúcar se realizó superponiendo cada espectro del mismo sistema

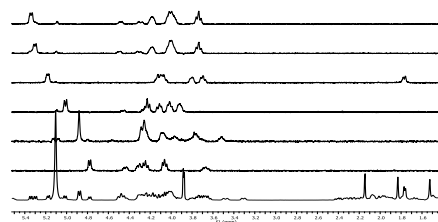


Figura 3. Espectros obtenidos en el experimento TOCSY-1D a 120 ms de cada uno de los sistemas correspondientes a los monómeros que conforman la cadena de oligosacáridos del asticopósido C.

La determinación de la secuencia y conectividad de los monosacáridos se logró mediante el empleo del experimento bidimensional homonuclear ROESY, en el cual se observó la interacción del hidrógeno anomérico de cada unidad de monosacárido con el hidrógeno correspondiente a una segunda unidad de monosacárido.

La metodología establecida para el astichopósido C se aplicó para realizar la asignación inequívoca de los protones de los compuestos restantes: esticlorosido B₂ (figura 4b), Holoturina A₁ (Figura 4c), Holoturina A₂ (figura 4d) y Holoturina B₂ (Figura 4e).

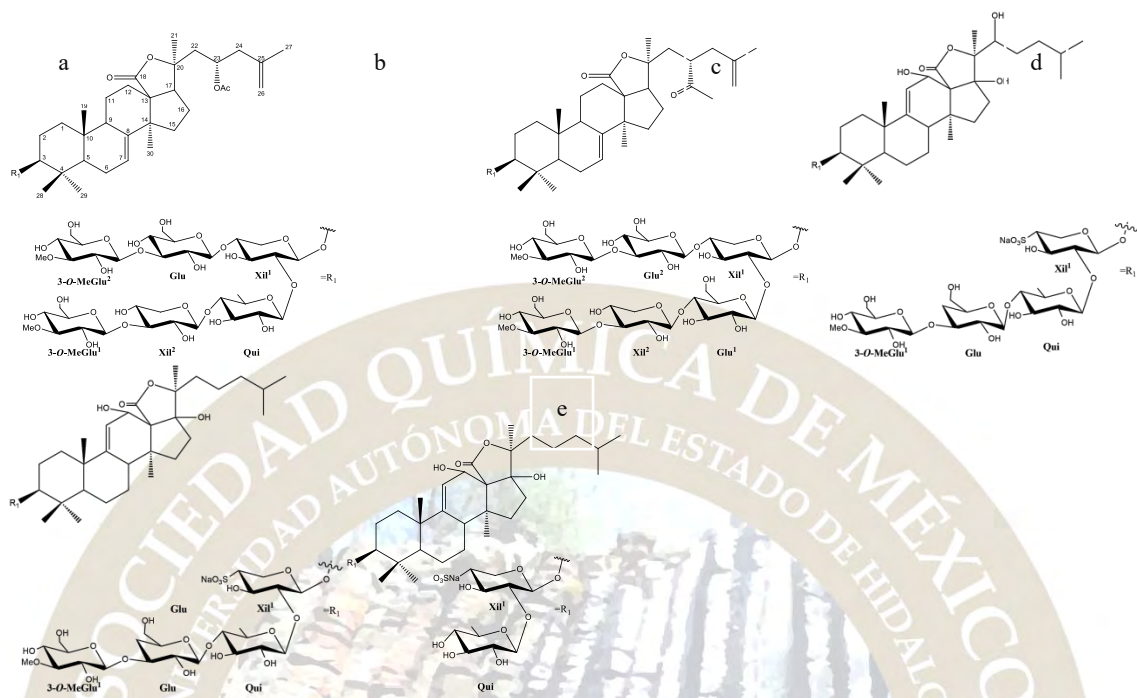


Figura 4. a) Astichopósido C, b) Esticlorosido B, c) Holoturina A₁, d) Holoturina A₂, e) Holoturina B₂.

Conclusiones:

- Se purificaron dos saponinas, astichopósido C y esticlorósido B₂, en tanto de *H. floridana* se purificaron tres, holoturinas A₁, A₂ y B₂ mediante CLAE
- Mediante el uso de los experimentos RMN-1H, RMN-13C, COSY, HSQC, HMBC y TOCSY1D se logró la caracterización completa de las saponinas.
- Se determinaron los parámetros óptimos para la realización del experimento selectivo TOCSY-1D aplicables a los glicósidos triterpénicos, dicho experimento mostró ser una herramienta eficaz para la resolución de la porción oligosacárida del triterpeno glucosilado, permitiendo la caracterización completa en menor tiempo y con mayor facilidad que con los métodos convencionales.

Referencias:

1. Bhakuni, D.S.; Rawar, D.S. *Bioactive Marine Natural Products*; Anamaya Publishers: India, 2005. Pp. 26-31.
2. Graniel Sabido, M. *Estudio de la diversidad química de la Holothuria Astichopus multifidus*. Tesis de Maestría en Ciencias Químicas y Bioquímicas, Universidad Autónoma de Yucatán, Mérida, México, Noviembre 2012.
3. Salazar Mendoza, J. *Actividad antifúngica de glicósidos triterpénicos aislados de la pared corporal de pepino de mar Holothuria floridana*. Tesis de Maestría en Ciencias Químicas y Bioquímicas, Universidad Autónoma de Yucatán, Mérida, México, octubre 2014.
4. Stonik, V.; Maltsev, I.; Kalinovskiy, A.; Konde, K.; Elyakov, G. Glycosides of marine invertebrates. XI. Two new triterpene glycosides from sea cucumbers belonging to the family Stichopodidae. *Khim. Prirod. Soedin.* 1982, 2, 194-199.
5. Sottorff, I.; Aballay, A.; Hernández, V.; Roa, L.; Muñoz, L.; Silva, M.; Becerra, J.; Astuya, A. Characterization of bioactive molecules isolated from sea cucumber *Athyronidium chilensis*. *Rev. Biol. Mar. y O.* 2013, 48, 23-35.

POTENCIAL ANTI-*HELICOBACTER PYLORI* DE EXTRACTOS DE TRES ESPECIES SUBVALORADAS Y SUBUTILIZADAS DE QUELITES

Maricruz Martínez Martínez^a, G. Vanessa Uribe-Estanislao^a, Ma. Amanda Gálvez Mariscal^b e Irma Romero Álvarez^a

^a Depto. de Bioquímica, Facultad de Medicina, Universidad Nacional Autónoma de México, Cd. Universitaria, C.P. 04510, CDMX, México.

^b Depto. de Alimentos y Biotecnología, Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México, Cd. Universitaria, C.P. 04510, CDMX, México

Correo-e: mar.cubica@gmail.com, irma@bq.unam.mx

Buscando la reinsertión en la dieta y el mercado de especies tradicionales subvaloradas como son los **Quelites**, se evaluó el efecto de extractos acuosos y de diclorometano-metanol de tres quelites, **Alache**, **Chaya** y **Chepil**, sobre el crecimiento de *Helicobacter pylori* (agente etiológico de gastritis y úlcera) y sobre dos de sus factores de colonización: adherencia y actividad de la ureasa. Se encontraron efectos inhibitorios sobre el crecimiento de la bacteria y sobre la adherencia, pero no tuvieron efecto sobre la ureasa. Estos resultados podrían contribuir a darle un valor agregado al consumo de estos quelites.

Introducción

La mayoría de las plantas comestibles nativas de México son subvaloradas, pues a pesar de ser productos frescos y con grandes aportes nutrimentales, han caído en desuso. Esto se debe, en gran parte, al cambio en la dieta promedio mexicana, donde se le da mayor espacio a la proteína animal y a los alimentos procesados de alto contenido calórico¹. Los quelites son plantas herbáceas con valor nutrimental, generalmente no cultivadas, cuyas hojas y tallos tiernos se consumen ligeramente cocinados² y son considerados como una “especie tradicional subvalorada y subutilizada” (ETSS).

Se ha demostrado que algunas plantas utilizadas en la alimentación tienen actividad contra *Helicobacter pylori*. Esta es una bacteria Gram-negativa, polimórfica, multiflagelada, ácido tolerante y microaerofílica que coloniza el estómago humano³ dañando el tejido epitelial del hospedero. Provoca enfermedades como la gastritis crónica, úlcera gástrica y duodenal, cáncer gástrico y linfoma gástrico tipo MALT. Dado que la infección por la bacteria es un factor de riesgo para el desarrollo de cáncer gástrico, ha sido clasificada como carcinógeno Grupo 1³. La infección por *H. pylori* está presente en más del 50% de la población mundial y en México, se reporta una seroprevalencia del 66%⁴.

Los factores de colonización de la bacteria le permiten establecer una infección persistente, lo que la hace difícil de erradicar. Uno de estos factores es su enzima ureasa, que le permite sobrevivir en las condiciones ácidas del lumen gástrico creando un microambiente neutro a su alrededor. Otro factor de colonización son las adhesinas, glicoproteínas que le permiten a la bacteria adherirse al epitelio gástrico, colonizarlo y establecer una infección resistente al recambio celular y el contenido gástrico. Dada la importancia de estos factores para la infección, sería importante usarlos como blancos terapéuticos.

Como parte de un proyecto multidisciplinario que tiene como fin lograr la reinsertión en los mercados nacionales de las ETSS y ampliar el uso de los quelites como alimento, la presente investigación tiene como objetivo estudiar el efecto de extractos de tres especies de quelites: Alache (*Anoda cristata*), Chaya (*Cnidioscolus chayamansa*) y Chepil (*Crotalaria longirostrata*), sobre *Helicobacter pylori*. La importancia de este trabajo radica en caracterizar su posible actividad contra la bacteria, de tal manera que se le puedan sumar propiedades a estas especies que representen un beneficio adicional en su consumo como alimento y puedan ser reintroducidas y revaloradas en la dieta cotidiana de la población.

Metodología

Material vegetal. **Alache:** Colectado en Napatla, Edo. de México; **Chepil:** Colectado en San Antonio Castillo, Ocotlán, Oax. Se trabajó con dos variantes de la especie: la silvestre (CheS) y la cultivada (CheC); **Chaya:** Colectada en San Pedro Chumay, Yuc. (Chaya 1) y en Tumucuy, Yuc. (Chaya 2).

Preparación de extractos. **Extractos diclorometano-metanol 1:1 (DM).** Se obtuvieron por maceración exhaustiva de 50 g de planta seca y molida con 500 ml de la mezcla de solventes por 72 h. Se filtró el disolvente y se evaporó en un rotaevaporador a presión reducida, el extracto fue secado (T=25°C) y se obtuvo su rendimiento. **Extractos acuosos (AQ).** 10 g de planta seca y molida se agregaron en 500 ml de agua hirviendo y se reposó 30 min. La infusión se filtró y se liofilizó para obtener el extracto. En el caso de alache y chepil, a la infusión filtrada se le agregó etanol (1:1) para precipitar el mucílago, que se separó

mediante centrifugación (6000 rpm, 15 min). El etanol remanente se eliminó en un rotaevaporador a presión reducida. El extracto fue liofilizado y se obtuvo su rendimiento.

Los extractos se usaron frescos para los ensayos. Los de DM se disolvieron en DMSO y los AQ en agua bidestilada.

Pruebas anti-*H. pylori*. Se utilizó la cepa de *Helicobacter pylori* ATCC 43504. La actividad anti-*H. pylori* se evaluó determinando la concentración mínima inhibitoria (CMI) de su crecimiento por el método de dilución en cultivo líquido. El ensayo se realizó como se describe en Palacios-Espinosa⁵. Se usaron como controles positivos metronidazol y amoxicilina.

Prueba actividad anti-adherente. Se utilizó la línea celular epitelial AGS derivada de adenocarcinoma gástrico humano (ATCC 1739). La propagación de la línea celular y el ensayo de adherencia se realizaron de acuerdo a Espinosa-Rivero⁶. La adherencia se determinó mediante cuantificación fluorométrica de las bacterias marcadas con FITC adheridas a las células AGS usando un espectrofotómetro midiendo a una longitud de onda de 460-544 nm (excitación-detección).

Efecto sobre la enzima ureasa.

Obtención de la Ureasa. A partir de un cultivo de *H. pylori* en fase logarítmica de crecimiento se realizó una purificación parcial de la enzima, mediante sonicación de las bacterias y centrifugación diferencial. El sobrenadante obtenido de la última ultracentrifugación fue utilizado como fuente de ureasa. La concentración de proteína fue determinada por el método de Lowry usando albúmina sérica bovina como estándar.

Determinación de la actividad enzimática. Se midió cuantificando el amoníaco liberado por la hidrólisis de la urea usando una modificación del método colorimétrico de Berthelot⁷, en ausencia y presencia de los extractos y respecto a una curva patrón de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. Para validar la metodología, se usó como control positivo ácido acetohidroxámico (AHA), reportado como un inhibidor competitivo de la enzima. Todos los experimentos se realizaron al menos por triplicado.

Resultados y Discusión

En la Tabla 1, se presentan las CMI obtenidas de cada uno de los extractos de las ETSS seleccionadas y de los antibióticos de referencia. Únicamente los extractos de DM presentaron actividad inhibitoria del crecimiento sobre *H. pylori*. El extracto de Cha2-DM fue el más activo con una CMI=62.50 $\mu\text{g/mL}$, que comparada con la de los antibióticos de referencia, se considera una actividad moderada contra la bacteria. Algunos de los compuestos presentes en la chaya como la amentoflavona y el kaempferol, así como algunos glicósidos derivados de éste⁸ se sabe inhiben el crecimiento de la bacteria^{9,10}, por lo que podrían ser responsables de la actividad anti-*H. pylori* del extracto, sin embargo, es necesario confirmar la presencia y concentración de estos compuestos en el extracto obtenido.

Tabla 1. Rendimiento y CMI de los extractos evaluados contra *H. pylori*

Especie	Extracto o compuesto	Rendimiento (%)	CMI ($\mu\text{g/mL}$)	Actividad
Alache	Diclorometano-metanol (Ala-DM)	13.71	500.00	Bajo
	Acuoso (Ala-AQ)	19.20	>500.00	Nulo
Chaya	Diclorometano-metanol (Cha1-DM)	11.15	125.00	Moderado
	Acuoso (Cha1-AQ)	28.61	>500.00	Nulo
	Diclorometano-metanol (Cha2-DM)	14.16	62.50	Moderado
	Acuoso (Cha2-AQ)	19.38	>500.00	Nulo
Chepil	Diclorometano-metanol (CheS-DM)	18.92	125.00	Moderado
	Acuoso (CheS-AQ)	12.42	>500.00	Nulo
	Diclorometano-metanol (CheC-DM)	18.55	250.00	Bajo
	Acuoso (CheC-AQ)	16.50	>500.00	Nulo

Controles positivos	Amoxicilina	-	0.005	-
	Metronidazol	-	300.00	-

Para el caso de la inhibición de la adherencia de *H. pylori* a las células AGS (Fig. 1), los extractos DM presentaron en general, una inhibición mayor (50-60%) que los extractos AQ (20-40%) pero sin mostrar diferencias significativas entre ellos. Se ha reportado que los hidratos de carbono y derivados glicosilados solubles en agua interfieren en la unión de las adhesinas de la bacteria a las células epiteliales¹¹, por lo que ésta podría ser la justificación de la inhibición obtenida con los extractos AQ. Dentro de este grupo, el extracto Ala-AQ tuvo la mayor actividad (44.69%), sin embargo, ninguno de los extractos de alache presentó un efecto considerable en el resto de las pruebas.

En cuanto al efecto de los extractos sobre la actividad de la ureasa (Fig. 2), ninguno de ellos presentó un efecto inhibitorio considerable bajo las condiciones empleadas. Para comparación, en los gráficos se presenta la inhibición del control positivo AHA. En el caso de los extractos de DM, Cha2-DM y CheS-DM, se observó un ligero efecto inhibitorio dependiente de la concentración hasta 7.8 µg/mL (9.1%) y que alcanza el 10% a 125 µg/mL. De acuerdo a la Tabla 1 estos 2 extractos tuvieron buena actividad *anti-H. pylori*.

Las diferencias en los efectos presentados por las variantes de las especies de chaya y de chepil, se podrían atribuir a las condiciones de crecimiento, ya que los factores ambientales modifican muchas de las respuestas de la planta y por lo tanto hay una diferente presencia de metabolitos.

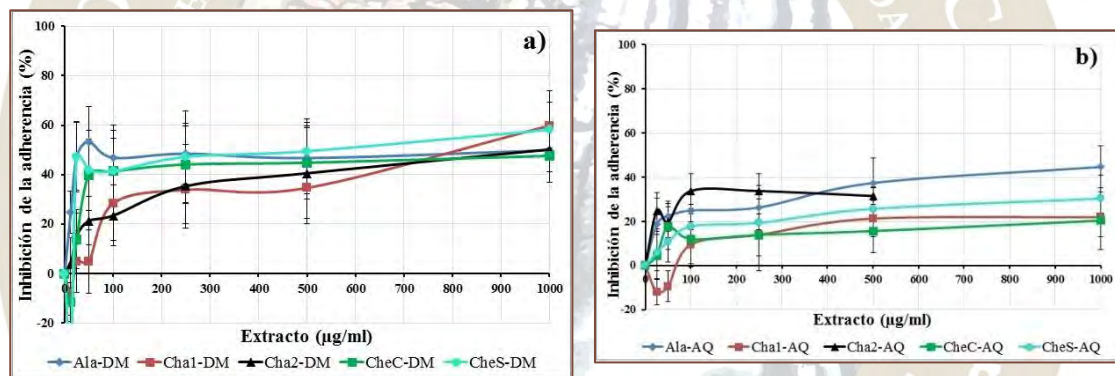


Fig. 1. Efecto de los extractos de DM (a) y AQ (b) sobre la adherencia de *H. pylori* a células AGS

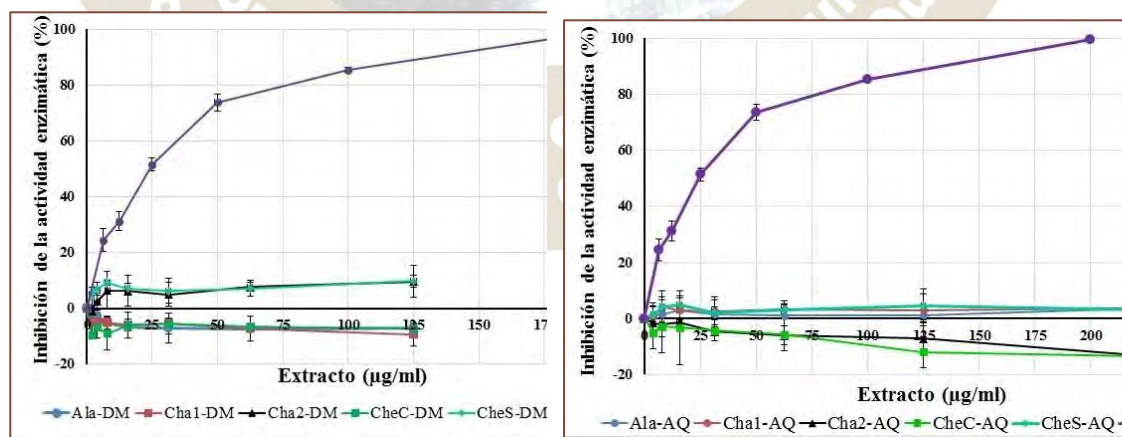


Fig. 2 Efecto de los extractos de DM (a) y AQ (b), sobre la actividad de la ureasa de *H. pylori*. AHA control positivo

Conclusiones

De los extractos estudiados, los de diclorometano-metanol de chepil silvestre, chaya 1 (Sn. Pedro) y chaya 2 (Timucuy) son los que presentan una mejor actividad contra *H. pylori* y sus factores de colonización, lo

que indica la presencia de sustancias activas que pueden ser de ayuda en la prevención de la infección y las patologías asociadas a la bacteria.

Con este estudio, se determinó el efecto sobre la actividad anti-*H. pylori* de los extractos de tres especies de quelites. Estos resultados podrían contribuir a darle un valor agregado a su consumo y dando un panorama más amplio de su importancia.

Bibliografía

- ¹ Gálvez A y Bourges H. 2012. La alimentación en la ciudad de México. Memoria I. UNAM. Seminario sobre Medicina y Salud. 366-403
- ² Bye R. 1981. Quelites- ethnoecology of edible greens- past, present and future. *J Ethnobiol* 1, 109-123
- ³ IARC. 1994. Schistosomes, liver flukes and *Helicobacter pylori*. *IARC Monogr Eval Carcinog Risks Hum.* 61, 1-241
- ⁴ Torres J, et al. 1998. A Community-Based Seroepidemiologic Study of *Helicobacter pylori* Infection in Mexico. *J Infectious Dis.* 178:1089-1094.
- ⁵ Palacios-Espinosa F, et al. 2014. Evidence of the anti-*Helicobacter pylori*, gastroprotective and anti-inflammatory activities of *Cuphea aequipetala* infusion. *J Ethnopharmacol* 151, 990-998
- ⁶ Espinosa-Rivero J, et al. 2015. Inhibition of *H. pylori* growth and its colonization factor by *P. hysterophorus* extracts. *J Ethnopharmacol* 174: 253-260
- ⁷ Weatherburn, M. 1967. Phenol-Hypochlorite Reaction for Determination of Ammonia. *Anal Chem* 39 (8): 971-974.
- ⁸ González-Laredo R.F. et al. 2003. Flavonoid and cyanogenic contents of Chaya (Spinach Tree). *Plant Foods for Human Nutrition.* 58 (3): 1-8.
- ⁹ Bonacorsi C., et al. 2013. Comparison of Brazilian Plants Used to Treat Gastritis on the Oxidative Burst of *Helicobacter pylori*-Stimulated Neutrophil. Evidence-Based Complementary and alternative Medicine. 13: 1-8.
- ¹⁰ Escandón, et al., 2015. Antibacterial effect of kaempferol and (-)-epicatechin on *Helicobacter pylori*. *Eur Food Res Technol.* 1-8
- ¹¹ Menchicchi B, et al. 2015. Polysaccharides as bacterial antiadhesive agents... against *H. pylori* infection. *Curr Pharm Des.* 21:4888-4906

Agradecimientos. Apoyado por Proyecto CONACYT 214286, Rescate de especies subvaloradas tradicionales de la dieta mexicana y su contribución para el mejoramiento de la nutrición en México y por DGAPA PAPIIT IN216414, Estudio del mecanismo de acción de extractos y compuestos aislados de plantas medicinales sobre *H. pylori*.



2016
Pachuca, Hidalgo

51° Congreso Mexicano de Química
35° Congreso Nacional de Educación Química

AISLAMIENTO, PURIFICACIÓN, TRANSFORMACIONES QUÍMICAS Y MICROBIOLÓGICAS DE LA SANTAMARINA.

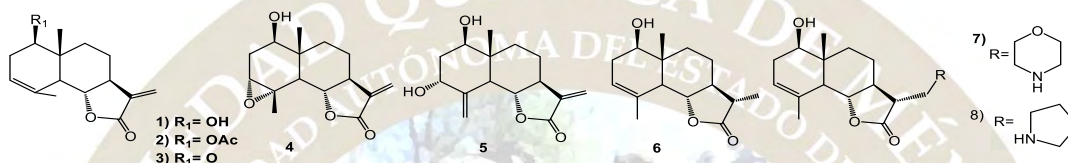
Johen Mercado M¹, Arturo E. Cano Flores¹

¹Facultad de Estudios Superiores Zaragoza, UNAM. Batalla 5 de mayo s/n. Col. Ejército de Oriente, Iztapalapa 09230. México D. F.

aecanomx@unam.mx, aecanomx@yahoo.com.

I. Resumen

A partir del extracto crudo de AcOEt de las partes aéreas de *Tanacetum parthenium* se aisló y purificó a la santamarina (**1**); lactona sesquiterpénica con la que se prepararon los compuestos **2-8**, mediante transformaciones químicas de acetilación, oxidación, epoxidación en el anillo A [1]. Con respecto a la lactona α,β -insaturada, se obtuvieron el producto de reducción **6** y los derivados amínicos **7-8** [2]. Además, se describen los resultados obtenidos de la biotransformación cualitativa y cuantitativa de **1** y **6** con diferentes hongos filamentosos [3-4].



Referencia Bibliográfica.

1. Fishedick, J. T., et. al., *Planta Med.* 2012, 78, 1725–1730.
2. Choi, H.G., et. al., *Int. Immunopharmacol.* 2012, 13, 271–279.
3. Cano, A., *Bol. Soc. Quím. Méx.* 2014, 8, 1-12.
4. Cano-Flores, A., *Rev. Mex. Cienc. Farm.* 2013, 44, 7-16.

II. Introducción

La santamarina (**1**) es una lactona sesquiterpénica (LS) mayoritaria presente en las partes aéreas de *Tanacetum parthenium* [1] planta medicinal mexicana empleada en el tratamiento de la migraña, irregularidades menstruales, dolor de estómago y fiebre, entre otros. La santamarina (**1**), es una LS con esqueleto de eudesmano presente en varias especies vegetales —*Artemisia ludoviciana ssp mexicana*, *Inula helenium*, *Ambrosia confertiflora*—, la cual ha presentado actividad anti-inflamatoria [2], anticancerígena [3] y la actividad anti protozoaria [4].

III. Metodología.

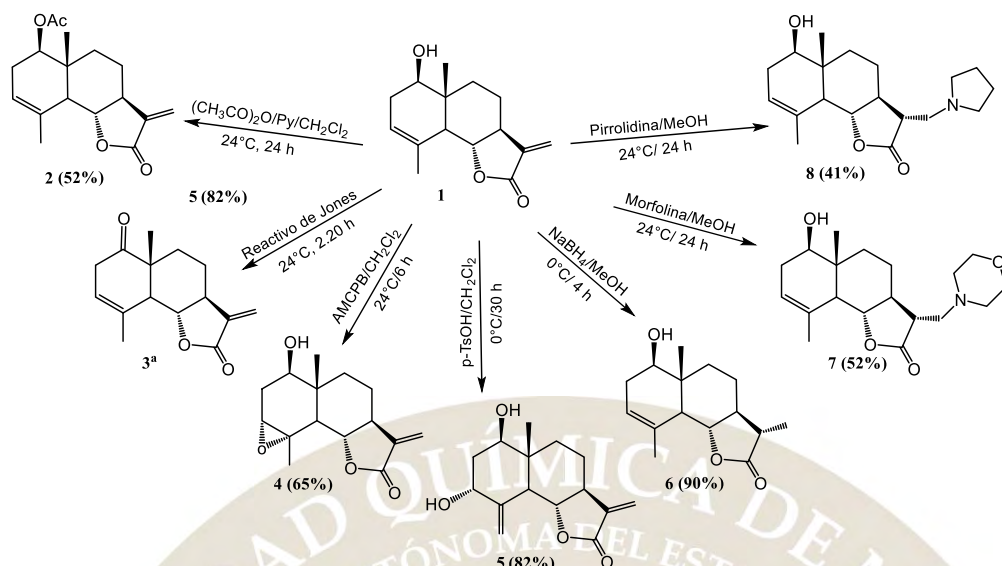
3.1. Aislamiento y purificación de la santamarina (**1**).

De la separación cromatográfica del extracto “crudo” con AcOEt de las partes aéreas de *Tanacetum parthenium* se aisló y purificó la santamarina (**1**), sólido cristalino (5.1956 g) de pf 126-128°C y R_f 0.16 [CH₂Cl₂/AcOEt (9:1)] y R_f 0.27 [n-hex/AcOEt (6.0:4.0)].

3.2. Transformaciones químicas de la santamarina (**1**).

En la figura 1, se muestran los productos obtenidos de las transformaciones químicas de la santamarina (**1**), ver figura 1, mediante reacciones de acetilación (**2**), oxidación (**3**) y epoxidación (**4**). La obtención del epóxido de la santamarina (**4**), seguido de la apertura en medio ácido, permitió la obtención de la 3 α -hidroxireynosina (**5**) —lactona aislada de *A. ludoviciana ssp mexicana*—. Las transformaciones se realizaron en el anillo A y en el grupo α -metilen- γ -lactona. El compuesto **6** corresponde a la reacción de **1** con NaBH₄/MeOH. El curso de cada reacción se siguió por CCF. Los productos obtenidos se purificaron por medio de CC-Flash, empleando mezclas de n-hex/AcOEt de polaridad creciente. Los diferentes compuestos fueron identificados y caracterizados con base en sus propiedades físicas —pf., R_f y solubilidad— y constantes espectroscópicas —IR, RMN ¹H y RMN ¹³C— y espectrométricas. —EM (IE)—. La asignación completa de los desplazamientos químicos de RMN ¹H y RMN ¹³C para los átomos de hidrógeno y carbono de los diferentes productos, se realizó con base en los experimentos bidimensionales —COSY, NOESY, HSQC y HMBC—.

Figura 1. Derivados químicos de la santamarina (**1**).



En general, se conoce que el grupo α -metileno- γ -lactona presente en las LsS es responsable de sus efectos biológicos debido a su interacción con nucleófilos biológicos, tales como grupos sulfhidrilo de cisteína en proteínas, por un tipo Adición Michael (adiciones nucleofílicas 1,4). Cushman y col. (1995) [5] propusieron la formación de varios aductos del tipo Michael, formados por la adición de aminas secundarias [6]. En la figura 1, se indica las condiciones de reacción determinadas en la preparación de los correspondientes aductos de la santamarina (1) con la morfolina (7) y pirrolidina (8).

3.3. Biotransformación de la santamarina (1) y epóxido de la santamarina (4) con diferentes hongos. En la tabla 1 se dan los resultados obtenidos de la transformación cualitativa de la santamarina (1) y epóxido de la santamarina (4) con diferentes hongos [7-8].

Tabla 1. Resultados de la biotransformación cualitativa de la santamarina (1) y epóxido de la santamarina (4) con diferentes hongos.

Hongo	Lactona sesquiterpénica	
	1 ³	4 ³
<i>Penicillium sp</i> ¹	+++ ⁴	+++ ⁴
<i>Alternaria sp</i> ¹	+++ ⁴	+++ ⁴
<i>Geotrichum sp</i> ¹	+++ ⁴	+++ ⁴
<i>Curvularia lunata</i> ² (ATCC 13432)	+++ ⁴	+++ ⁴
<i>Beauveria bassiana</i> (ATCC 16404)	+++ ⁴	+++ ⁴

¹Medio de Cultivo A: extracto de levadura (1g), extracto de carne (1g), peptona (1g) y glucosa (5g), a pH de 6.9, se esterilizó en autoclave a 120°C, 1.5 lb, durante 15 min.

²Medio de Cultivo B: extracto de levadura, peptona, glicerol, KH₂PO₄, NaCl, glucosa, a pH de 6.9, se esterilizó en autoclave a 120°C, 1.5 lb, durante 15 min.

³La cantidad de 1 y 4 es de 15 mg/DMSO.

⁴La biotransformación procede al observarse la desaparición de 1 y 6 por CCF, utilizando como revelador una sol de vainillina.

2.2 Biotransformación cualitativa de la santamarina (1) y epóxido de la santamarina (4).

2.2.1 Resiembra de los diferentes hongos.

Se realizó la resiembra de los diferentes hongos en matraces Erlenmeyer de 50 mL (15 mL) con medio APD a temperatura ambiente y se dejó hasta esporulación durante cinco días.

2.2.2. Preparación de la solución densa de esporas e inoculación de los medios de cultivo.

Se agregaron 20 mL de H₂O destilada esterilizada, para obtener la solución densa de esporas. Se tomaron 2 mL de solución para inocular cada matraz de 250 mL (125 mL de medio de cultivo, previamente esterilizados), a excepción del blanco de sustancia y blanco del medio. Se incubaron a 180 rpm y 28°C.

2.2.3. Adición del sustrato al medio de cultivo.

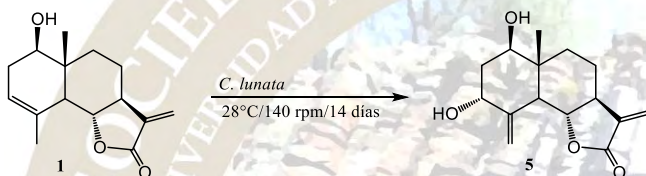
El momento de la adición del sustrato se determinó en función de la cantidad de biomasa generada por cada hongo, para todos los hongos ensayados, la cantidad de biomasa máxima generada fue a las 72 h.

2.2.4. Obtención de la mezcla de productos de biotransformación.

Después de 14 días se interrumpió el proceso de biotransformación, se filtraron a vacío los diferentes matraces de la biotransformación, obteniéndose fase líquida y biomasa. Se determinó el pH de la fase líquida, se saturó con NaCl, para posteriormente realizar extracciones líq/líq con CH₂Cl₂ (5 x 15 mL). A la biomasa se le realizaron extracciones sól/líq con AcOEt. Las dos fases orgánicas obtenidas se secaron con Na₂SO₄ anhidro y los residuos fueron concentrados a baja presión. El mismo procedimiento descrito, se llevó a cabo para los blancos del hongo, sustancia y medio.

2.2.4 Biotransformación cuantitativa de la santamarina (1) con *Curvularia lunata*.

Se procedió de manera similar a lo descrito en la biotransformación cualitativa. Se prepararon 50 mL de una solución de **1** (192 mg) en 50 mL de DMSO y se distribuyeron en 21 matraces Erlenmeyer de 250 mL (100 mL de medio YEPGA). Después de 14 días de incubación, se procedió a la extracción y purificación de la mezcla de bioconversión, de donde se pudo identificar a la 3 α -hidroxireynosina (**5**), como producto mayoritario. Actualmente, se trabaja en la purificación y caracterización de otros productos de bioconversión de **1** con *Curvularia lunata* (ATCC 13432).



3. Conclusiones

Se realizó la preparación de diferentes derivados químicos **2-8** a partir de la santamarina (**1**). De la biotransformación cualitativa de **1** y **4**, se pudo observar que dichas sustancias son factibles de ser biotransformadas con los diferentes hongos ensayados. El epóxido de la santamarina (**4**) se obtuvo como producto de reacción y como producto natural en el extracto con AcOEt de *T. parthenium*, mientras que la 3 α -hidroxireynosina (**5**) se obtuvo como producto de reacción (AMCPB/CH₂Cl₂, seguido de p-TsOH/CH₂Cl₂) y de biotransformación de **1** con *C. lunata*.

4. Referencias Bibliográficas.

- Fischedick, J. T., et. al., *Planta Med.* 2012, 78, 1725–1730.
- Choi, H.G., et. al., *Int. Immunopharmacol.* 2012, 13, 271–279.
- Ma, G., et. al., *Cancer Chemother. Pharmacol.* 2009, 64, 143–152
- Asaruddin, M. R., et. al., *Nat. Med.* 2003, 57, 61–63
- Hejchman, E., et. al.; *J. Med. Chem.* 1995, 38, 3407–3410
- Nasim, S., et. al.; *Bioorg. Med. Chem. Lett.* 2008, 18, 3870–3873.
- Cano, A., *Bol. Soc. Quím. Méx.* 2014, 8, 1–12.
- Cano-Flores, A., *Rev. Mex. Cienc. Farm.* 2013, 44, 7–16.

PREPARACIÓN DE LOS DERIVADOS AMÍNICOS Y BIOTRANSFORMACIÓN DE LA 11,13-DEHIDROERIOLINA.

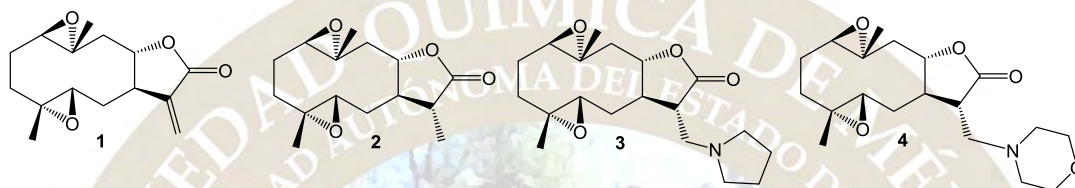
Zuriel Esdras Rodríguez G.¹, Arturo E. Cano Flores¹

¹Facultad de Estudios Superiores Zaragoza, UNAM. Batalla 5 de mayo s/n. Col. Ejército de Oriente, Iztapalapa 09230. México D. F.

aecanomx@unam.mx, aecanomx@yahoo.com.

IV. Resumen

En el presente trabajo se dan a conocer los resultados obtenidos de la biotransformación cuantitativa de la 11,13-dehidroeriolina (**1**) con tres hongos filamentosos –*A. niger*, *C. lunata* y *B. bassiana*– de donde se obtuvo como productos mayoritario la eriolina (**2**) [1-2]. Además, de la preparación de dos derivados amínicos (**3-4**) de **1** [3-4].

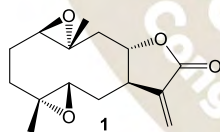


Referencias Bibliográficas.

- 1) Cano, A., *Bol. Soc. Quím. Méx.* **2014**, *8*, 1-12.
- 2) Cano-Flores, A., *Rev. Mex. Cienc. Farm.* **2013**, *44*, 7-16
- 3) Crooks, P. A., et. al., *Bioorg. Med. Chem. Lett.* 2009, *19*, 4346–4349
- 4) Nasim, S., et. al.; *Bioorg. Med. Chem. Lett.* 2008, *18*, 3870-3873.

V. Introducción

Las lactonas sesquiterpénicas (Ls) son una clase de productos naturales que se caracterizan por presentar un grupo α -metileno- γ -lactona, grupo funcional muy reactivo y es determinante para su actividad biológica, entre las que destacan su actividad antibactericida, antiviral, antiinflamatoria, antitumoral. La 11,13-dehidroeriolina (**1**) fue aislada de las partes aéreas de *Schkuhria pinnata*, presenta esqueleto de germacrano y el anillo lactónico cerrado al C-8. Con base en lo anterior, en el presente trabajo se dan a conocer los productos de biotransformación de **1** con tres hongos diferentes y los derivados amínicos obtenidos de la reacción de la 11,13-dehidroeriolina (**1**) con dos aminas secundarias [1-4].



VI. Metodología.

6.1. Separación y purificación de la 11,13-Dehidroeriolina (**1**).

De la separación cromatográfica del extracto “crudo” con AcOEt de las partes aéreas de *Schkuhria pinnata* var. *Wislizeni*, se obtuvo a la 11,13-dehidroeriolina (**1**), la cual fue purificada **1** por CC-Flash [n-hex/AcOEt (7:3)], obteniendo un sólido cristalino (6,738) de pf 166-168°C y R_f 0.26 [n-hex/AcOEt (6:4)] y R_f 0.32 [CH₂Cl₂/AcOEt (9:1)].

6.2. Biotransformación de la 11,13-dehidroeriolina (**1**) con diferentes hongos.

En la tabla 1, se dan los resultados obtenidos de la transformación cualitativa de **1** con cinco hongos filamentosos [5-6].

Tabla 1. Resultados de la biotransformación cualitativa de la 11,13-dehidroeriolina con diferentes hongos.

Hongo	1 ³
<i>Aspergillus niger</i> ¹ (ATCC 16404)	+++ ⁴
<i>Cunninghamella blakesleeana</i> ¹ (ATCC 8688a)	+++ ⁴
<i>Fusarium moliniforme</i> ¹	+++ ⁴
<i>Curvularia lunata</i> ² (ATCC 13432)	+++ ⁴
<i>Beauveria bassiana</i> ¹ (ATCC 16404)	+++ ⁴

¹Medio de Cultivo A: extracto de levadura (1g), extracto de carne (1g), peptona (1g) y glucosa (5g), a pH de 6.9, se esterilizó en autoclave a 120°C, 1.5 lb, durante 15 min.

²Medio de Cultivo B: extracto de levadura, peptona, glicerol, KH₂PO₄, NaCl, glucosa, a pH de 6.9, se esterilizó en autoclave a 120°C, 1.5 lb, durante 15 min.

³La cantidad de **1** es de 15 mg/DMSO.

⁴La biotransformación procede al observarse la desaparición de **1** por CCF, utilizando como revelador una sol de vainillina.

2.2 Biotransformación cualitativa de la 11,13-dehidroeriolina (**1**).

2.2.1 Resiembra de los diferentes hongos.

Se realizó la resiembra de los diferentes hongos en matraces Erlenmeyer de 50 mL (15 mL) con medio APD a temperatura ambiente y se dejó hasta esporulación durante cinco días.

2.2.2. Preparación de la solución densa de esporas e inoculación de los medios de cultivo.

Se agregaron 20 mL de H₂O destilada esterilizada, para obtener la solución densa de esporas. Se tomaron 2 mL de solución para inocular cada matraz de 250 mL (125 mL de medio de cultivo, previamente esterilizados), a excepción del blanco de sustancia y blanco del medio. Se incubaron a 180 rpm y 28°C.

2.2.3. Adición del sustrato al medio de cultivo.

El momento de la adición del sustrato se determinó en función de la cantidad de biomas generada por cada hongo, para todos los hongos ensayados, la cantidad de biomasa máxima generada fue a las 72 h.

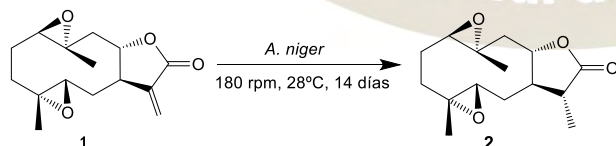
2.2.3. Obtención de la mezcla de productos de biotransformación.

Después de 14 días se interrumpió el proceso de biotransformación, se filtraron a vacío los diferentes matraces de la biotransformación, obteniéndose fase líquida y biomasa. Se determinó el pH de la fase líquida, se saturó con NaCl, para posteriormente realizar extracciones líq/líq con CH₂Cl₂ (5 x 15 mL). A la biomasa se le realizaron extracciones sól/líq con AcOEt. Las dos fases orgánicas obtenidas se trataron con Na₂SO₄ anhidro y los residuos fueron concentrados a baja presión. El mismo procedimiento descrito, se llevó a cabo para los blancos del hongo, sustancia y medio.

2.3 Biotransformación cuantitativa de la 11,13-dehidroeriolina (**1**) con *Aspergillus niger*.

Se procedió de manera similar a lo descrito en la biotransformación cualitativa. Se prepararon 50 mL de una solución de **1** (192 mg) en 50 mL de DMSO y se distribuyeron en 21 matraces Erlenmeyer de 250 mL (100 mL de medio YEPGA). Después de 14 días de incubación, se procedió a la extracción y purificación de la mezcla de bioconversión, de donde se pudo identificar eriolina (**2**, 122.2 mg, 61%), figura 1. Actualmente, se trabaja en la purificación **2**, a partir de la biotransformación de **1** con *C. lunata*, *B. bassiana* y *F. moliniforme*.

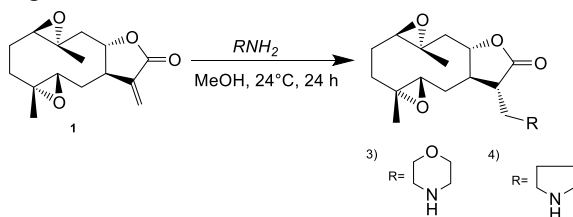
Figura 1. Biotransformación de la 11,13-dehidroeriolina (**1**) con *A. niger*



En general, se conoce que el grupo α -metileno- γ -lactona presente en las LsS es responsable de su actividad biológica, debido a su interacción con nucleófilos biológicos, como los grupos sulfhidrilo de cisteína en proteínas, por un tipo Adición Michael (adiciones 1,4). Cushman y col. (1995) propusieron la formación de varios aductos del tipo Michael, formados por la adición de aminas secundarias [7]. En la figura 2, se indica las condiciones de reacción determinadas en la preparación de los correspondientes aductos de **1** con la morfolina (**3**, 51%) y pirrolidina (**4**, 56%). La configuración relativa en C-11 para ambos compuestos presenta una orientación alfa. Los compuestos **2-4** fueron identificados con base en sus propiedades físicas,

espectroscópicas (IR, RMN-¹H y RMN¹³C) y espectrométricas; además de la información obtenida de los experimentos bidimensionales (COSY, NOESY, HMBC y HSQC).

Figura 2. Productos de Adición Nucleofílica de R₂NH con la 11,13-dehidroeriolina (**1**).



3. Conclusiones

Se realizó la biotransformación cualitativa de la 11,13-dehidroeriolina (**1**) con cinco hongos filamentosos, observándose que **1** es susceptible de ser biotransformada por los hongos ensayados. De la biotransformación cuantitativa de **1** con *B. bassiana*, *C. lunata* y *F. moliniforme* se obtuvo como producto mayoritario **2**. Además, se obtuvieron los productos **3** y **4** con rendimientos moderados.

Referencias Bibliográficas.

13. Choi, H.G., et. al., *Int. Immunopharmacol.* **2012**, *13*, 271–279.
14. Ma, G., et. al., *Cancer Chemother. Pharmacol.* **2009**, *64*, 143–152
15. Asaruddin, M. R., et. al., *Nat. Med.* **2003**, *57*, 61–63
16. Hejchman, E., et. al.; *J. Med. Chem.* **1995**, *38*, 3407–3410
17. Cano, A., *Bol. Soc. Quím. Méx.* **2014**, *8*, 1-12.
18. Cano-Flores, A., *Rev. Mex. Cienc. Farm.* **2013**, *44*, 7-16.
19. Nasim, S., et. al.; *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2008**, *18*, 3870-3873



2016
Pachuca, Hidalgo

51° Congreso Mexicano de Química
35° Congreso Nacional de Educación Química

QUÍMICA INORGÁNICA(QINO)

LUMINISCENCIA EN COMPUESTOS DE ORO(I) CON BIS(DIFENILFOSFINO)ACETILENO Y LIGANTES FLUOROAZUFRADOS

Rafael Adrián Delgadillo Ruiz, Marcos Flores-Álamo, Guillermo Moreno-Alcántar, Hugo Torrens Miquel
Facultad de Química, UNAM, Cd. Universitaria, 04510 México D.F. arcangelgreif@hotmail.com

RESUMEN

En este trabajo se describe la síntesis y caracterización de una serie homologa de compuestos de Au(I) (configuración $5d^{10}$ y geometría lineal) con ligantes fluoroazufrados, con lo cual se puede controlar de forma racional la variación en las propiedades estéricas y electrónicas de dichos ligantes, y así observar su influencia en las propiedades del metal de transición al que están unidos. Mientras que el otro ligante que se utiliza (la fosfina), al ser un ligante puente crea compuestos binucleares en los que se puede promover interacciones entre los centros de oro y con ellos en algunos de estos provocar luminiscencia.

INTRODUCCIÓN

Hoy en día el diseño de nuevos compuestos de coordinación binucleares que contienen ligantes tipo puente han recibido mucha atención debido a sus potenciales aplicaciones en auto ensamblaje, catálisis, conductividad eléctrica y dispositivos fotoactivos. Los centros con fósforo son especialmente atractivos debido al suave carácter de las fosfinas en comparación con ligantes donadores con átomos de nitrógeno u oxígeno.

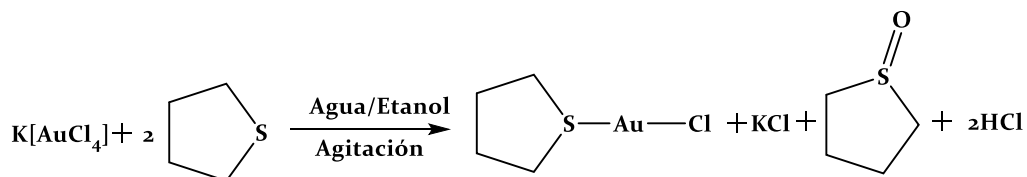
Los metales en los que nuestro grupo ha enfocado su interés: oro y plata, son de especial relevancia para México que es uno de sus importantes productores mundiales. Estos metales tienden a formar interacciones metalofílicas entre los centros metálicos ya sea intramoleculares o intermoleculares y muchos de estos presentan luminiscencia. La interacción aurofílica es una interacción débil para ser considerada un enlace como tal, pero no tanto como para que sea ignorada (más fuerte que las fuerzas de Van der Waals), ya que la fuerza de esta interacción es comparable con los enlaces de hidrogeno que es de 7-10 Kcal/mol.

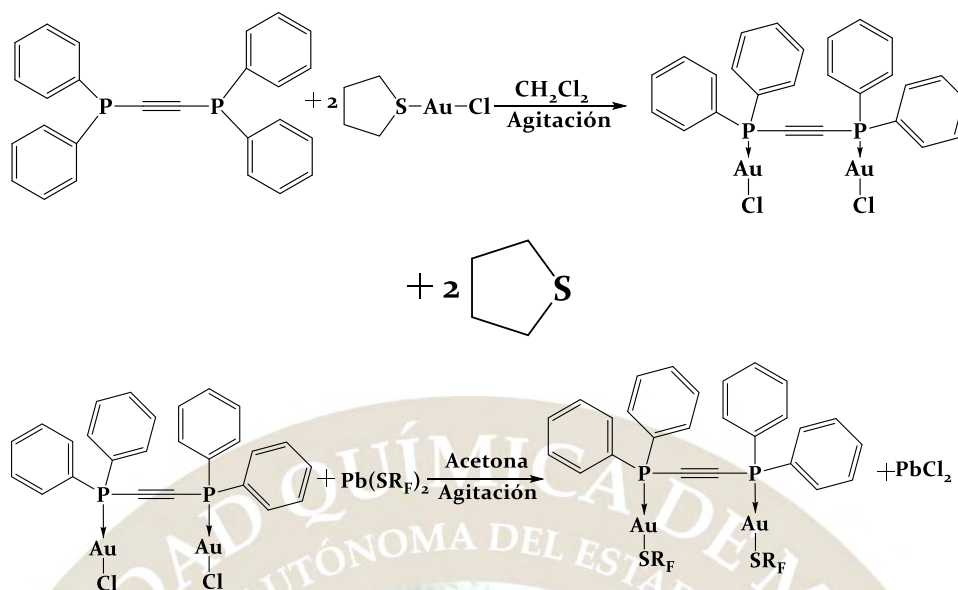
Se entiende por material luminiscente aquel que convierte ciertos tipos de energía en radiación electromagnética, además de energía térmica. Esta radiación suele aparecer en la zona visible, aunque en algunas ocasiones puede aparecer en el infrarrojo o incluso en el ultravioleta. Dependiendo de cuál sea la fuente de excitación existen diferentes tipos de luminiscencia, por ejemplo:

- Fotoluminiscencia- Excitación proveniente de radiación electromagnética (frecuentemente radiación ultravioleta).

EXPOSICIÓN

Las reacciones químicas relevantes para la discusión presentada en este trabajo son las siguientes





Donde $R_F = \text{C}_6\text{F}_5$ **1**, C_6HF_4 **2**, $\text{C}_6\text{F}_2\text{H}_3$ -2,4 **3**, $\text{C}_6\text{F}_2\text{H}_3$ -3,5 **4**, C_6FH_4 -2 **5**, C_6FH_4 -3 **6**, C_6FH_4 -4 **7**, $\text{C}_6\text{H}_4\text{CF}_3$ -2 **8**, $\text{C}_6\text{H}_4\text{CF}_3$ -4 **9**, CH_2CF_3 **10**, $\text{C}_6\text{F}_4\text{CF}_3$ **11**, $\text{C}_6\text{H}_3(\text{CF}_3)_2$ -3,5 **12**

DISCUSION DE RESULTADOS

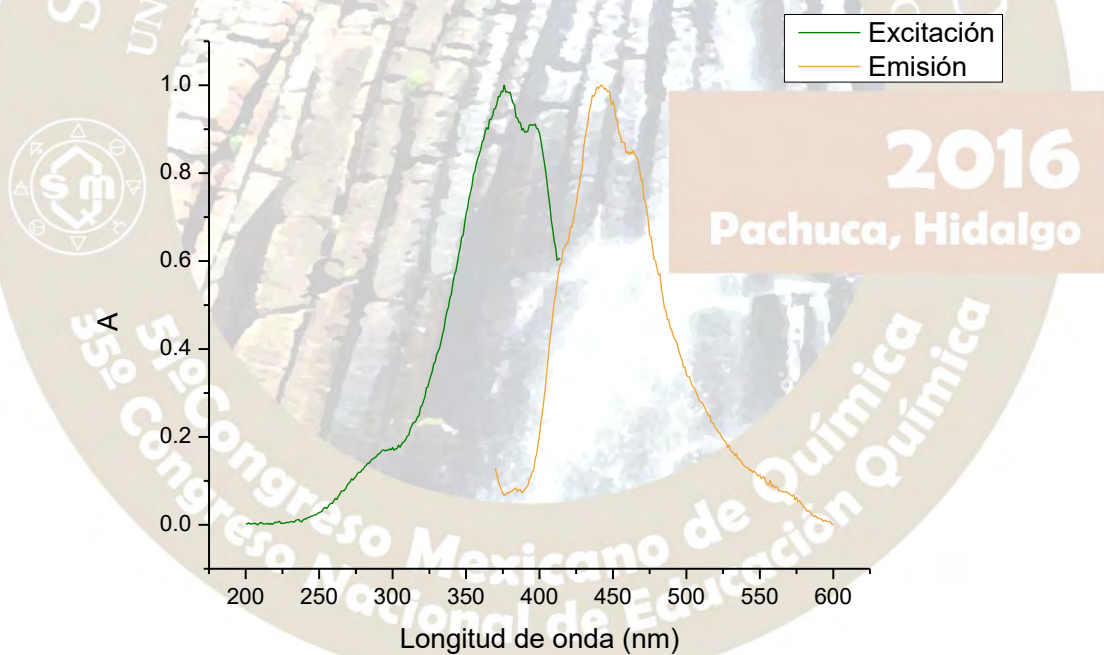


Figura 1. Espectro de excitación y emisión del compuesto $[\text{Au}_2(\text{SC}_6\text{FH}_4\text{-3})_2(\text{dppa})]$.

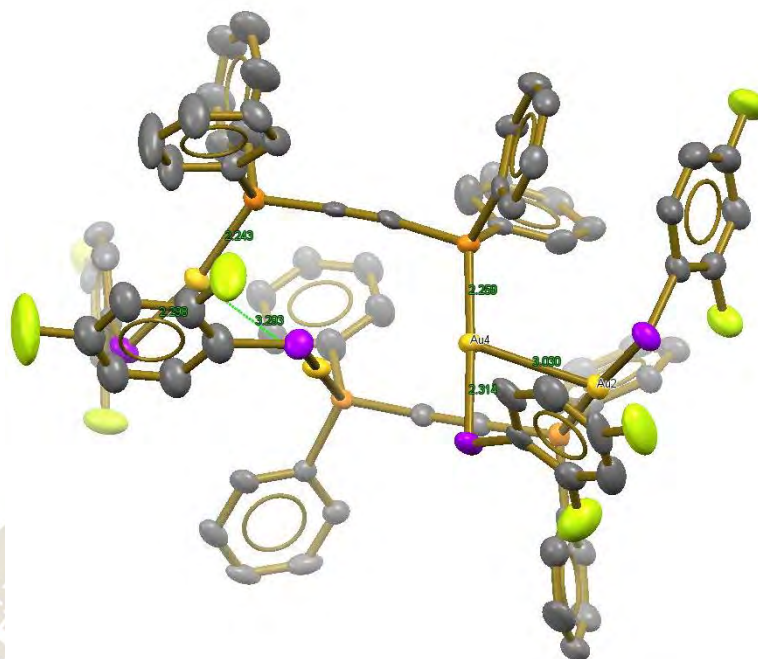


Figura 2. Estructura en Rayos X del dímero del compuesto $[\text{Au}_2(\text{SC}_6\text{F}_2\text{H}_3\text{-}2,4)(\text{dppa})]_2$.



Figura 3. Fotografías antes y después de ser puesto a la luz ultravioleta del compuesto $[\text{Au}_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{CF}_3\text{-}4)(\text{dppa})]_2$ donde se puede observar que luminesce en color naranja.

MATERIALES Y METODOS

Síntesis de $[\text{Au}_2(\text{Cl})_2(\text{dppa})]$. Se colocan 0.3110 g de bis(difenilfosfina)acetileno (dppa) y 0.5020 g de $[\text{AuCl}(\text{SC}_4\text{H}_8)]$ en 30 mL de diclorometano la mezcla se mantiene en agitación durante 2 horas, se observa la formación de un precipitado color blanco. Se filtra el precipitado y se lava con hexano para obtener así el precursor $[\text{Au}_2(\text{Cl})_2(\text{dppa})]$.

Síntesis de $[\text{Au}_2(\text{SR}_f)(\text{dppa})]$. Se colocan 0.1396 mmol de $\text{Pb}(\text{SR}_f)_2$ en suspensión en 30 mL de una mezcla de diclorometano:acetona 1:1, posteriormente se agregan 0.12 g (0.1396 mmol) de $[\text{Au}_2(\text{Cl})_2(\text{dppa})]$, la mezcla se mantiene en agitación durante 24 horas. Una vez terminado el tiempo de reacción, se filtra PbCl_2 residual, y la solución resultante se reduce hasta un volumen de 3 mL, posteriormente se agrega hexano en exceso, el producto esperado se obtiene como un polvo blanco o amarillento que se aísla por filtración con rendimientos que van del 75 al 85%; se obtienen cristales adecuados para difracción mediante evaporación lenta de disolvente o difusión de hexano en disoluciones de los compuestos.

Los disolventes y reactivos fueron obtenidos de fuentes comerciales y utilizados sin tratamiento adicional. Los estudios de difracción de rayos X se realizaron en un difractor de rayos X-monocristal gemini con detector atlas de 135 mm de área activa. Los espectros de RMN se obtuvieron con espectrómetro Varian modelo MR de 400 MHz. La espectrometría de masas FAB⁺ se efectuó en una unidad The MStation JMS-700.

CONCLUSIONES

Se observa en la mayoría de los cristales obtenidos arreglos diméricos, que permiten interacciones aurofílicas intermoleculares entre los centros metálicos y que estas tienen una fuerte influencia en el arreglo cristalino de los compuestos. Se observan de 2 a 3 interacciones aurofílicas.

BIBLIOGRAFIA

Schmidbaur, H., & Schier, A. (2008). A briefing on aurophilicity. *Chemical Society Reviews*, 37 (9), 1931–51. doi:10.1039/b708845k.

Fernández E., Laguna A., López de Luzuriaga J. (2001). Luminiscencia en compuestos de oro. *Anales de la R.S.E. de Química*, 97, 34–40.

S. Masoud Nabavizadeh, Hajar Sepehrpour, Mahboubeh Jamshidi. (2016). Binuclear organoplatinum(II) complexes with double bis(diphenylphosphino)acetylene bridges: Synthesis, X-ray structure determination, electronic structures and DFT calculations. *Journal of Organometallic Chemistry*, 808, 34–41.



2016
Pachuca, Hidalgo

51° Congreso Mexicano de Química
35° Congreso Nacional de Educación Química

NUEVOS COMPUESTOS LUMINISCENTES DE ORO(I) CON XPHOS Y FLUOROFENILTIOLATOS

Cristian L. Díaz Rosas*, Marcos Flores Álamo y Hugo Torrens Miquel
Facultad de Química, UNAM, Cd. Universitaria, 04510 Cd. México.
cristiandiaz_chem@hotmail.com, torrens@unam.mx

RESUMEN

Una serie de nuevos compuestos monoméricos de coordinación de oro(I) fue sintetizada con ligantes tipo fosfina (XPhos) y fluorofeniltiolatos (SR): $[Au(SR_f)(XPhos)]$. La colección de compuestos fue caracterizada por análisis elemental, espectroscopía IR, espectrometría de masas, 1H -RMN, ^{19}F -RMN, ^{31}P -RMN. Se presenta el estudio de espectroscopía absorción-emisión (UV-vis) debido a que la mayoría de los compuestos sintetizados exhiben luminiscencia en estado sólido, la cual varía de acuerdo al ligante tiolato.

INTRODUCCIÓN

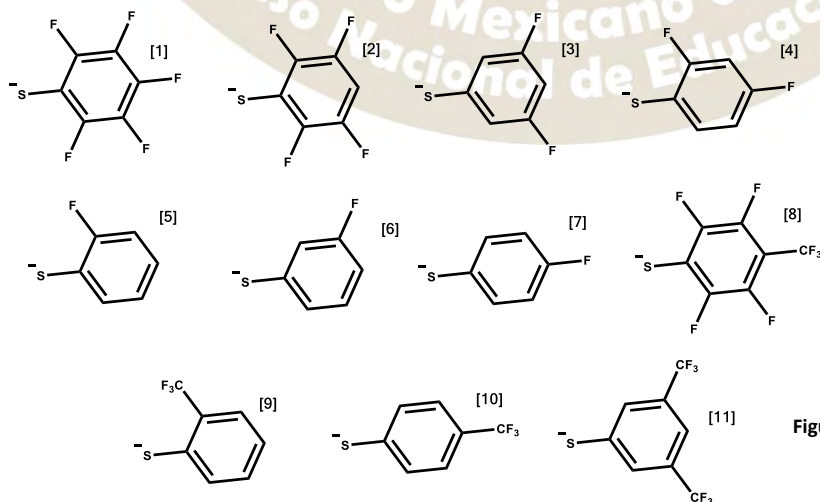
El oro es el elemento químico que más ha fascinado al ser humano desde tiempos remotos. Los humanos casi intuitivamente le atribuimos un gran valor, asociándolo con poder, belleza y elite cultural. Los tiempos cambian y mientras el principal objetivo de los alquimistas era producir oro metálico hace varios siglos, actualmente la relevancia de este metal se encuentra en gran medida en sus estados oxidados como compuestos de coordinación debido a las importantes contribuciones en las que se han empleado, tales como la medicina, la catálisis, la electrónica, y en nanociencias.

Por otro lado, México es uno de los mayores productores mundiales de fluorita y de azufre. Tanto por su disponibilidad como por la riqueza e importancia de sus derivados, la investigación enfocada al estudio de la química de compuestos con azufre y flúor y a su conversión en materiales y bienes de consumo con valor agregado, son especialmente relevantes académica como tecnológicamente.

Es puntual mencionar que (XPhos) 2-diciclohexil(2',4',6'-trisisopropilbifenil)fosfina es de relevancia para la química orgánica sintética en vista de las propiedades catalíticas de los compuestos de coordinación de oro(I) y paladio(II) con este ligante. Lo cual es un incentivo para continuar el estudio de estos sistemas

Para terminar, el término de aurofilia es empleado para describir interacciones Au-Au en compuestos de coordinación de Au(I). La aurofilia aparece con mayor frecuencia entre centros metálicos de oro (d^{10}) y en una configuración lineal di-coordinada, además de que dicha interacción es generadora, muchas veces de luminiscencia.

EXPOSICIÓN



Las reacciones químicas relevantes para la discusión presentada en este trabajo son las siguientes:

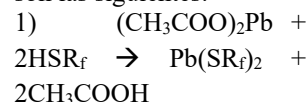
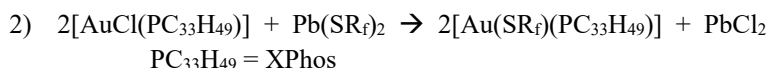


Figura 1. Colección de ligantes fluorotiolatos aromáticos empleados



Imagen 1. Pepitas de oro



SR_f = Ver figura 2

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Se obtuvieron los compuestos de coordinación de oro(I) en rendimientos buenos, lo cual refiere que el método de síntesis vía doble desplazamiento, es adecuado; además, se inició la caracterización con la obtención los puntos de fusión y con el estudio de análisis elemental (Tabla 1), el cual muestra valores de porcentaje de carbono, hidrógeno y azufre sumamente parecidos a los calculados teóricamente a partir de la fórmula y peso molecular esperado para los compuestos. Debido a la concordancia aceptable se infiere que la familia de compuestos presenta composición similar a los productos planeados.

Tabla 7. Rendimientos, puntos de fusión y análisis elemental para la familia de compuestos de oro(I)

Compuesto	Análisis elemental (%)							
	Rendimiento (%)	Pto. Fusión (°C)	Teórico			Experimental		
			C	H	S	C	H	S
[Au(SC ₆ F ₅)(XPhos)] [1]	93	193-195	53.67	5.66	3.67	53.78	5.44	3.53
[Au(SC ₆ F ₄ H-4)(XPhos)] [2]	90	203-206	54.80	5.90	3.75	54.15	5.63	3.66
[Au(SC ₆ H ₃ F ₂ -3,5)(XPhos)] [3]	86	177-180	57.21	6.40	3.92	57.17	6.39	3.93
[Au(SC ₆ H ₃ F ₂ -2,4)(XPhos)] [4]	93	186-188	57.21	6.40	3.92	57.34	6.34	3.62
[Au(SC ₆ H ₄ F-2)(XPhos)] [5]	76	184-188	58.49	6.67	4.00	58.09	6.35	4.16
[Au(SC ₆ H ₄ F-3)(XPhos)] [6]	81	151-154	58.49	6.67	4.00	57.82	6.33	3.94
[Au(SC ₆ H ₄ F-4)(XPhos)] [7]	83	147-151	58.49	6.67	4.00	56.31	6.23	3.81
[Au{SC ₆ F ₄ (CF ₃ -4)}(XPhos)] [8]	89	182-185	52.06	5.35	3.47	51.98	5.29	3.57
[Au{SC ₆ H ₄ (CF ₃ -2)}(XPhos)] [9]	91	184-186	56.47	6.28	3.77	56.71	6.29	3.64
[Au{SC ₆ H ₄ (CF ₃ -4)}(XPhos)] [10]	88	220-222	56.47	6.28	3.77	56.25	6.37	3.15
[Au{SC ₆ H ₃ (CF ₃) ₂ -3,5}(XPhos)] [11]	92	204-206	53.59	5.70	3.49	53.99	6.03	2.93

Con ayuda de espectroscopía de masas FAB⁺ (Tabla 2) se pueden identificar las masas moleculares de dos fragmentos mayores al ion molecular que son constantes para los compuestos de oro(I), estos refieren interacciones que pueden ser de dos tipos: Punteo por parte de azufre a dos átomos de oro o alguna interacción aurofílica entre dos centros metálicos.

Tabla 2. Principales fragmentos de los compuestos [Au(SC₆F₅)(XPhos)], [Au(SC₆F₄H-4)(XPhos)], [Au(SC₆H₃F₂-3,5)(XPhos)] y [Au(SC₆H₄F)(XPhos)]

Compuesto	W fragm. (m/z)	Correspondenci a	Compuesto	W fragm. (m/z)	Correspondenci a
[Au(SC ₆ F ₅)(XPhos)]	Pico base= 673	[Au(XPhos)] ⁺	[Au(SC ₆ H ₃ F ₂ -3,5)(XPhos)]	Pico base= 673	[Au(XPhos)] ⁺
	M ⁺ = 872	[Au(SC ₆ F ₅)(XPhos)] ⁺		M ⁺ = 818	[Au(SC ₆ H ₃ F ₂)(XPhos)] ⁺
	1069	[Au ₂ (SC ₆ F ₅)(XPhos)] ⁺		1015	[Au ₂ (SC ₆ H ₃ F ₂)(XPhos)] ⁺
	1545	[Au ₂ (SC ₆ F ₅)(XPhos) ₂] ⁺		1491	[Au ₂ (SC ₆ H ₃ F ₂)(XPhos) ₂] ⁺
[Au(SC ₆ F ₄ H-4)(XPhos)]	Pico base= 673	[Au(XPhos)] ⁺	[Au(SR _f)(XPhos)] R _f = C ₆ H ₄ F-2, C ₆ H ₃ F ₂ -4	Pico base= 673	[Au(XPhos)] ⁺
	M ⁺ = 854	[Au(SC ₆ HF ₄)(XPhos)] ⁺		M ⁺ = 800	[Au(SC ₆ H ₄ F)(XPhos)] ⁺
	1051	[Au ₂ (SC ₆ HF ₄)(XPhos)] ⁺		997	[Au ₂ (SC ₆ H ₄ F)(XPhos)] ⁺
	1527	[Au ₂ (SC ₆ HF ₄)(XPhos) ₂] ⁺		1473	[Au ₂ (SC ₆ H ₄ F)(XPhos) ₂] ⁺

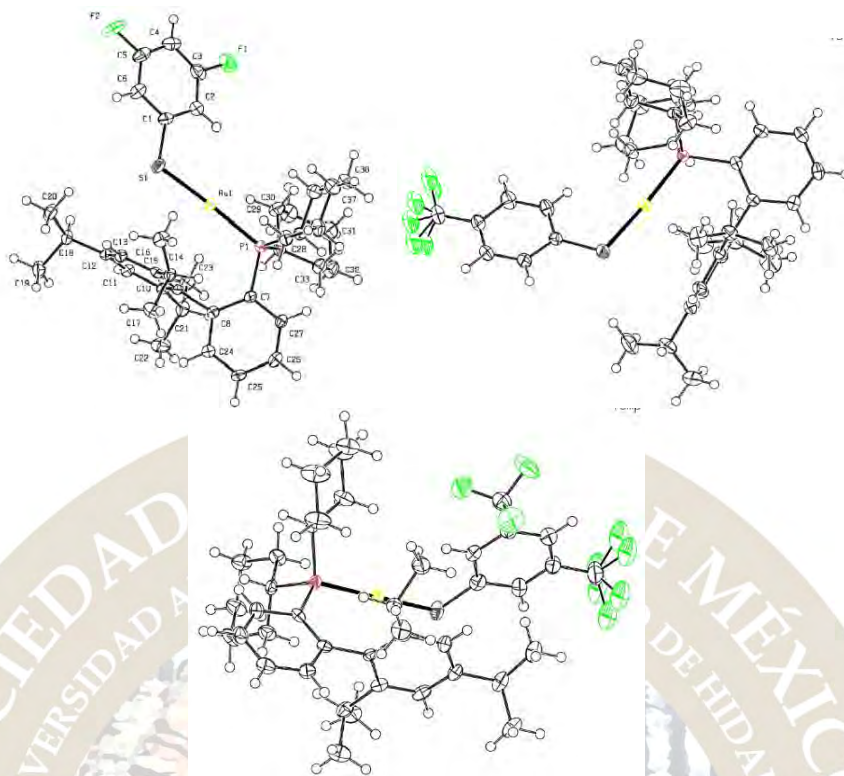


Figura 2. Estructuras de rayos X de monocristal para los compuestos 3, 10 y 11

Se caracterizaron cristalográficamente los compuestos 1, 2, 3, 4, 10 y 11. Las estructuras obtenidas por difracción de rayos X de monocristal muestran una naturaleza angular para el átomo de azufre, piramidal para el átomo de fósforo; mientras que para el átomo de oro(I), se observa una geometría pseudo-lineal. Cabe mencionar que la difracción RX nos indica que, en el estado sólido, los compuestos no presentan interacciones aurofílicas, ya que la proximidad se da a más de 8.72 Å; esto es, sin duda, debido al gran impedimento estérico de la fosfina. Pese a esto, la mayoría de los compuestos presentan luminiscencia UV-vis.

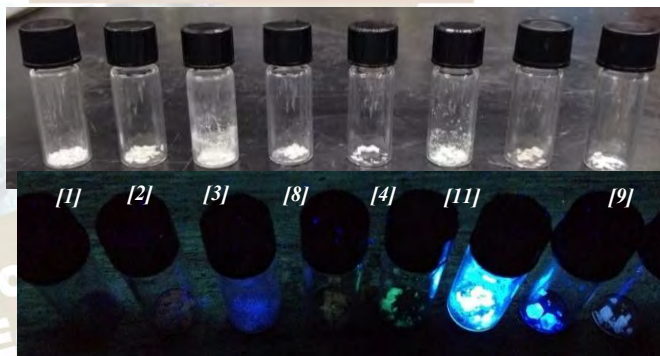
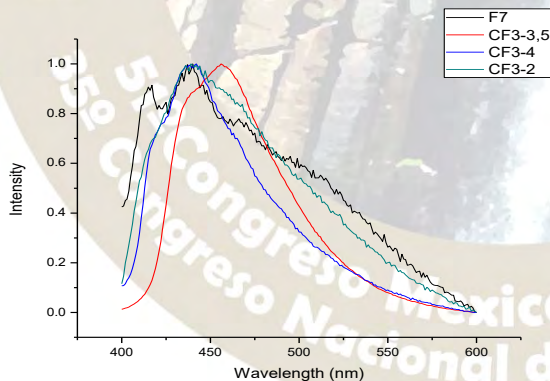


Gráfico 1. Espectros de emisión normalizados para los compuestos 8, 9, 10 y 11 (Izq.).

Imagen 2. Fotografía de los compuestos acotados con y sin radiación UV 365 nm (Der.).

MATERIALES Y MÉTODOS

Los disolventes y reactivos fueron obtenidos de fuentes comerciales y utilizados sin tratamiento adicional. El precursor [AuCl(XPhos)] fue adquirido a través de Sigma-Aldrich. Los estudios de análisis elemental se llevaron a cabo en el analizador elemental Perkin-Elmer 2400 (CHNS). Los espectros de infrarrojo fueron obtenidos por Reflexión Total Atenuada (ATR) en un espectrómetro Perkin-Elmer FT-IR/FT-FIR Spectrum 400 con rango de 4000 a 400 cm^{-1} . La espectrometría de masas FAB^+ se efectuó en una unidad The MStation JMS-700. Los espectros de RMN fueron obtenidos en CDCl_3 y en los espectrómetros Varian modelo MR de 400 MHz, Varian modelo VNMRS de 400 MHz, Varian modelo Unity Inova 300 MHz y Bruker Advance III HD 500 MHz. Los estudios de difracción de rayos X se realizaron en un difractor de rayos X-monocristal Gemini con detector atlas de 135 mm de área activa. Las mediciones de luminiscencia fueron

realizadas en el espectrofluorómetro marca Horiba, modelo FluoroMax-4 con lámpara de arco de xenón con intervalo de excitación de 220-600 nm y de detección de 290-850 nm.

Síntesis de los compuestos. En un matraz bola, $Pb(SR_f)_2$ fue colocado en suspensión en acetona, posteriormente se agregó cantidad estequiométrica de $[AuCl(XPhos)]$ previamente disuelto en el mismo disolvente. La reacción se colocó en agitación magnética. Al agregar $[AuCl(XPhos)]$ al medio instantáneamente se generó el $PbCl_2$. Después de ocho horas de agitación, fue filtrado el $PbCl_2$. Se evaporó el disolvente vía rotavapor. Posteriormente se cristalizó por evaporación lenta de metanol. Después de la evaporación, en algunos casos, se formaron cristales.

CONCLUSIONES

Las metodologías sintéticas utilizadas han permitido obtener los compuestos de coordinación planeados para este trabajo.

Se emplearon anal. elem., espectroscopía IR, MS-FAB⁺, RMN ¹H, RMN ¹⁹F, RMN ³¹P y, en algunos casos, rayos X de monocristal como técnicas de caracterización que permitieron, en conjunto, determinar la estructura y propiedades de los productos sintetizados.

El impedimento estérico de la fosfina XPhos no favorece la interacción aurofílica en estado sólido.

Se realizaron los estudios de luminiscencia: Algunos de los compuestos sintetizados presentan luminiscencia en cámara UV a onda larga, sin embargo, todos presentan un máximo de absorción y emisión.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] S. P. Fricker, *Gold Bull.*, 29 (1996) 53-60. Anti-cancer potential of gold complexes, E. R. T. Tiekink, *Inflammopharmacology* 16 (2008) 138-142. 3 E. R. T. Tiekink, *Crit. Rev. Oncol. Hemat.*, 42 (2002) 225-248.
- [2] Cotton S. *Chemistry of precious metals.* (1997). Blackie academic and professional. First edition. Great Britain.
- [3] Stephen K. H. A. *J. Chem.* 2014, 67, 481-499.
- [4] Qiaoyi W., Stephen E. M., Novruz G. A., Jeffrey L. P., Xiaodong S. DOI: 10.1002/anie.201402614
- [5] He, X.; Yam, V. W. W. *Coord. Chem. Rev.* 2011, 255 (17-18), 2111-2123.
- [6] M. Hudlicky, A. E. Pavlath. *Chemistry of Organic Fluorine Compounds II: A Critical Review.* (1995) 1063.



2016
Pachuca, Hidalgo

51° Congreso Mexicano de Química
35° Congreso Nacional de Educación Química

COMPUESTOS DE PLATINO(II) CON BISDIFENILFOSFINAETANO, 1, 5-CICLOOCTADIENO Y POLIFLUOROTIOLATOS

Caballero Muñoz Martha Alejandra, Marcos Flores Álamo, L. Guillermo Moreno Alcántar y Hugo Torrens Miquel
Facultad de Química, UNAM, Cd. Universitaria, 04510 México D.F. torrens@unam.mx

RESUMEN

En el presente trabajo se explica la síntesis de los compuestos de platino(II) con los ligantes bencilfluorotiolato (SR_F) y 1,5-ciclooctadieno(COD) o bisdifenilfosfinaetano (dppe), $[PtCOD(SR_F)_2]$ y $[Pt(dppe)(SR_F)_2]$. Así mismo como su caracterización por medio de espectroscopia de infrarrojo y análisis estructural por medio de difracción de rayos X.

INTRODUCCION

El estudio del platino es de gran importancia debido a sus múltiples usos algunos de ellos alejados del campo de la investigación y por solo mencionar un es la joyería, donde los objetos producidos de estos son de gran valor comercial, algunos con mayor carácter científico son en los sistemas computacionales como capacitadores, así mismo frecuentemente los derivados de este metal son utilizados como catalizadores en la síntesis química. Finalmente su papel en el área de la química inorgánica medicinal fue de gran importancia a partir de los años sesentas del siglo pasado cuando se descubrió la acción como antitumoral por parte del comúnmente llamado cis-platino.

México ocupa el segundo lugar a nivel mundial de producción de fluorita a portando un 17% de la producción mundial, el segundo de azufre elemental con un 12% y el segundo de ácido sulfhídrico con un 16%¹, por ello, es necesario la extracción de estos recursos de forma adecuada. De manera que se promueva el crecimiento del país a través del uso de estos bienes. A la par de impulsar vigorosamente la investigación científica y tecnológica, por medio de la conversión de estas riquezas en elementos de mayor interés y valor.

En el presente trabajo se describe y fundamenta, el estudio de compuesto de platino con ligantes fluoro azufrados. Por el diseño de estos compuestos, se espera encontrar sustancias con propiedades luminiscentes. En otras palabras, se estudiarán compuestos de los metales mencionados, en los que se encuentren unidos a los átomos de azufre de aniones fluorados. Estos compuestos metálicos al ser irradiados, deben responder emitiendo a otra frecuencia, funcionando como sensores.

EXPOSICIÓN

Las reacciones de relevantes para el trabajo aquí descrito son las siguientes:

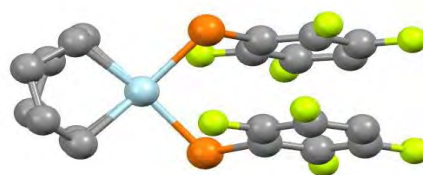
- $K_2[PtCl_4] + COD \rightarrow [PtCl_2COD] + 2KCl$
- $[PtCl_2COD] + dppe \rightarrow [PtCl_2dppe] + COD$
- $[PtCl_2COD] + S(R_F)_2 \rightarrow [PtCOD(SR_F)_2] + PbCl_2$
- $[PtCl_2dppe] + S(R_F)_2 \rightarrow [PtCOD(SR_F)_2] + PbCl_2$

RESULTADOS

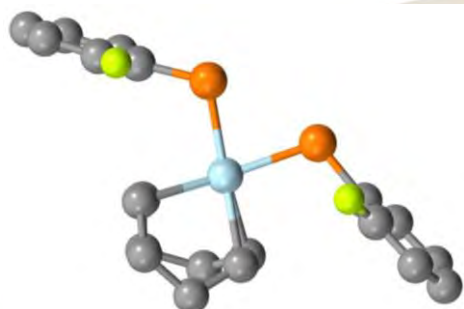
A continuación se presentan los resultados de difracción de rayos X sobre los monocristales obtenidos de: a) $[PtCOD(SC_6F_5)_2]$, b) $[PtCOD(SC_6HF_4)_2]$, c) $[PtCOD(SC_6H_4F)_2]$ y d) $[Pt(dppe)(SC_6F_5)_2]$.



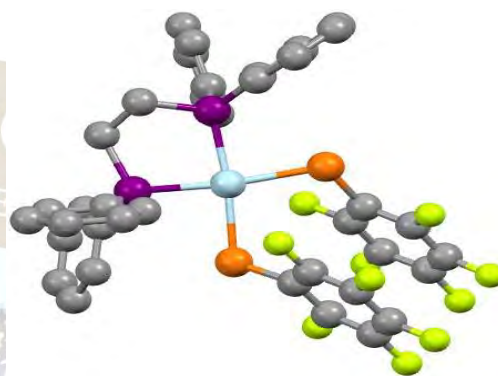
a)



b)



c)



d)

En color gris se presentan los átomos de carbono, en azul los de platino, en naranja los azufre, en verde claro los de flúor y en púrpura los de fósforo.

Molécula [PtCOD(SC ₆ F ₅) ₂]			
Átomo	Átomo	Átomo	Ángulo
Azufre	Platino	Azufre	95.6 °
Azufre	Platino	Carbono	89.2 °
Carbono	Platino	Carbono	88.5 °

Molécula [PtCOD(SC ₆ HF ₄) ₂]			
Átomo	Átomo	Átomo	Ángulo
Azufre	Platino	Azufre	96.9 °
Azufre	Platino	Carbono	88.9 °
Carbono	Platino	Carbono	81.2 °

Molécula [PtCOD(SC ₆ H ₄ F) ₂]			
Átomo	Átomo	Átomo	Ángulo
Azufre	Platino	Azufre	81.2 °
Azufre	Platino	Carbono	99.4 °
Carbono	Platino	Carbono	96.7 °

Molécula [Ptdppe(SC ₆ F ₅) ₂]			
Átomo	Átomo	Átomo	Ángulo
Azufre	Platino	Azufre	99.3 °
Azufre	Platino	Fósforo	88.3 °
Fósforo	Platino	Fósforo	85.7 °

En las tablas anteriores se muestran los ángulos de

principal interés, estos son a que los forman entre el platino y lo átomos de los ligantes con los cuales se constituye el enlace de coordinación.

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Al sintetizar compuesto de platino(II) usualmente la geometría esperada es cuadrada debido a su configuración electrónica d^8 , donde se prefiere llenar los orbitales de forma tal que los orbitales que den completamente llenos, que corresponde a esta geometría, a que queden parcialmente ocupados como en el caso de un tetraedro^{2,3}. Sin embargo esta tendencia se ve modificada dependiendo de los ligantes que se utilicen, un ejemplo de esto son los compuestos presentados, así se puede observar que el ángulo formado entre los azufre y el platino, el formado entre los carbonos del COD y el platino y el ángulo entre los fósforos platino de los respectivos compuesto, son muy cercanos a los 90° esperados, pero el ángulo entre el azufre-platino- carbono y azufre-platino-fósforo en el caso de los compuestos perflurados y el tetraflorado se diferencia entre uno dos grados, mientras que en el caso del mono florado, este valor se aleja en 10°.

MATERIALES Y METODOS

Los estudios por difracción de rayos X se realizaron en un difractor de rayos X-monocristal gemini con detector atlas de 135 mm de área activa. Los espectros de ^{19}F se obtuvieron con un espectrómetro de RMN de 9.4 T marca Varian modelo VNMRS. Los estudios vibracionales se realizaron en un espectrofotómetro de FTIR / FIR Spectrum 400 de Perkin-Elmer.

Síntesis de [PtCOD(SC₆F₅)₂]

Para la síntesis del compuesto [PtCOD(SC₆F₅)₂]. Se pesaron 50 mg de [PtCl₂COD], los cuales se transfirieron a un matraz bola de 50 mL, mismo al que se le adiciono 30 mL cloroformo como disolvente, se deja en agitación 10 min, en los cuales se pesan de [Pb(SC₆F₅)₂] los cuales se adicionan al matraz y se deja en agitación, pasados 20 minutos se observa la precipitación de un polvo blanco que corresponde la PbCl₂, tras estos se deja en agitación 5 horas. Posteriormente se filtra al vacío y se deja a evaporación lenta.

Se realizaron pruebas de solubilidad en, teniendo como resultados que es soluble en CHCl₃ y CH₂Cl₂. Finalmente se p realizo punto de fusión en el que se observó un descomposición por arriba de 88°C.

CONCLUSIONES

La espectrometría de masas y RMN ^{19}F , ^{31}P son confirmación del compuesto esperado. Se puede observar mediante los análisis de rayos X la influencia de los ligantes sobre los ángulos de enlace.

BIBLIOGRAFIA

- ¹Shields. David. en. Antología de la Fluorita. H. Torrens. Equipo Editor, S. C. México. D.F. 1988. Pgs. 17-30.
- ² Castillejos Mosqueda, Síntesis y caracterización de compuestos de pd(ii) utilizando ligantes fluoroazufrados tipo pinza (SCS), Tesis de la universidad nacional autónoma de México, 2006, pp.1-13.
- ³ H. Torrens, Pentafluorobenzenethioleto derivatives of platinum group metals, coordination chemistry reviews, 2000, 196, 331-352.

2016
Pachuca, Hidalgo

SÍNTESIS DE COMPUESTOS DE PALADIO CON TERPIRIDINA Y TIOLATOS BENCENFLUORADOS

Jazmín Martínez Laredo, L. Guillermo Moreno Alcántar y Hugo Torrens Miquel

Facultad de Química, UNAM, Cd. Universitaria, 04510 México D.F. torrens@unam.mx

RESUMEN

Nuestro trabajo consiste en describir la síntesis, caracterización y propiedades de los compuestos de paladio con terpiridina y tiolatos bencenfluorados [Terpy-Pd-SR_f]OTf donde OTf=ión triflato y R_f= C₆F₅, C₆HF₄-4, C₆H₄F-2, C₆H₄F-3, C₆H₃F₂-2,4, C₆H₃F₂-3,4. Los análisis espectroscópicos de los 6 compuestos muestran que, existe una relación en la estabilidad del enlace entre N-Pd dependiendo de los átomos de flúor presentes en el tiol.

INTRODUCCIÓN

La síntesis de compuestos tipo pinza, cuya importancia es relevante para la química de coordinación, se debe al arreglo de los átomos (donde pareciera que el metal se ubica en el centro y es rodeado por el ligante) esto confiere cierta reactividad y versatilidad al sistema⁵. En los años 70s se dieron a conocer los primeros compuestos con estos ligantes, en el área de catálisis, estos complejos fueron muy aceptados debido a su extraordinaria estabilidad térmica⁶, además de otras aplicaciones como en nanociencia y sensores químicos.

Los complejos de Pd (II) son tetra coordinados por lo tanto la geometría preferencial es cuadrada plana, cuando el centro metálico presenta este tipo de geometría y configuración electrónica d⁸, el anillo aromático central adopta una conformación coplanar con el metal colocando a los otros átomos donadores en posición trans.

Para la síntesis de los compuestos se utiliza el ciclooctadieno como precursor, ya que el paladio tiene cierta afinidad por las olefinas [Pd(COD)Cl]Cl•2H₂O. El COD funciona como un grupo saliente bastante efectivo debido a su volumen con esto, el metal es susceptible al ataque nucleofílico de los nitrógenos de la terpiridina. Posteriormente para obtener un arreglo cristalino favorable se desea que el contra ión sea de similar tamaño con el ligante y el metal para ello, se intercambia el contra ión cloro por el ión triflato. Por último, la reacción de los tiolatos fluorados con [TerpPdCl]OTf se espera que sea relativamente fácil debido a que el cloruro es un buen grupo saliente y el azufre un buen coordinante con centros metálicos. La importancia del estudio de los polifluorobencentiolatos causa gran interés en relación con la cantidad de átomos de flúor y las posiciones en el anillo con sus propiedades estructurales y luminiscentes.

EXPOSICIÓN

Las principales reacciones químicas son las siguientes:

- 1) $\text{Na}_2[\text{PdCl}_4] + \text{C}_8\text{H}_{12} \text{ (ciclooctadieno)} \rightarrow (\text{C}_8\text{H}_{12}) \text{PdCl}_2 + 2 \text{NaCl}^7$
- 2) $(\text{C}_8\text{H}_{12}) \text{PdCl}_2 + \text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{N}_3 \text{ (Terpiridina)} \rightarrow [(\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{N}_3) \text{PdCl}] \text{Cl} + \text{C}_8\text{H}_{12} \text{ (ciclooctadieno)}^8$
- 3) $[(\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{N}_3) \text{PdCl}] \text{Cl} + \text{AgOSO}_2\text{CF}_3 \rightarrow [(\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{N}_3) \text{PdCl}] \text{OSO}_2\text{CF}_3 + \text{AgCl} \downarrow$
- 4) $2 [(\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{N}_3) \text{PdCl}] \text{OSO}_2\text{CF}_3 + \text{Pb}(\text{SR}_f)_2 \rightarrow [(\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{N}_3) \text{PdSR}_f] \text{OSO}_2\text{CF}_3 + \text{PbCl}_2 \downarrow$

⁵ Ruy Fernando Cervantes Díaz de Guzmán(2010), Compuestos ciclopaladados, mono y dinucleares, con ligantes fluoroazufrados tipo pinza (SCS-R_f), tesis doctoral, Universidad Nacional Autónoma de México, Departamento de Química Inorgánica y Nuclear.

⁶ David Morales-Morales. (18 de octubre del 2004). Pincer Complexes. Applications in Catalysis. Rev. Soc. Quím. Méx., 48, 338-346. 29 de mayo del 2016, De Scifinder Base de datos.

⁷ J. Chatt, (miss) Lm. Vallarino and L. M. Venanzi. . (1957). Olefin Co-ordination compounds. Part V. Some diene complexes of palladium (II) and their alkoxy-derivates. 27-mayo-2016, de Journal Homepage Sitio web: Published on 01 January 1957. Downloaded by FAC DE QUIMICA on 12/11/2015 20:01:12.

⁸ Emel Guney, Veysel T. Yilmazm Abdurrahman Sengul, Orhan Buyukgungor. (2010). Platinum(II) and palladium(II) saccharinato complexes with 2,20:60,200-terpyridine: Synthesis, characterization, crystal structures, photoluminescence and thermal studies. 20-mayo-2016, de Elsevier Sitio web: www.elsevier.com/locate/ica

R_f = C₆F₅ (1), C₆HF₄-4 (2), C₆H₄F-2 (3), C₆H₄F-2 (4) C₆H₃F₂-2,4 (5), C₆H₃F₂-3,4 (6)

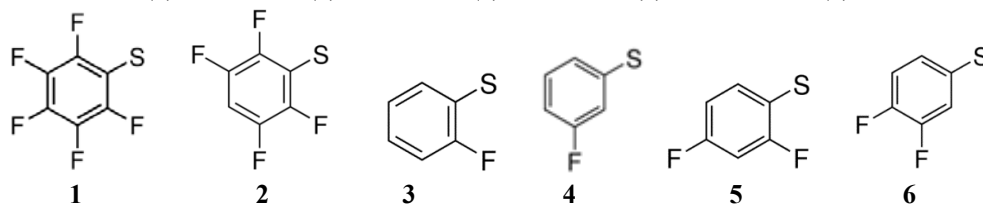


Figura 1. Tiolatos bencenfluorados

DISCUSION DE RESULTADOS

La mayoría de los compuestos han sido caracterizados por medio de análisis elemental, espectroscopia infrarroja y resonancia magnética nuclear.

Compuesto	IR [cm ⁻¹]	RMN- ¹ H [ppm]
[(C ₁₅ H ₁₁ N ₃)PdS C ₆ F ₅]OSO ₂ CF ₃	511, 570, 630, 781, 800, 976, 1019, 1032, 1094, 1157, 1194, 1219, 1276, 1455, 1484, 1513, 1574, 1604, 2927, 3089.	Disolvente acetona Multiplete en 7.9 (2H) Doble tripleteado 8.4 (2H) Doble tripleteado 8.5 (2H) Triplete 8.65 (1H) Doblete 8.77 (1H) Doblete 8.85 (1H) Doblete 9.13 (1H) Doblete 9.18 (1H)
[(C ₁₅ H ₁₁ N ₃)PdS C ₆ HF ₄ -4]OSO ₂ CF ₃	514, 626, 710, 771, 832, 887, 912, 1021, 1121, 1169, 1216, 1232, 1283, 1429, 1475, 1586, 1627, 2538, 2923, 3085, 3114.	Disolvente DMSO Triplete dobleteado en 6.93 (1H) Multiplete en 7.6 (2H) Doble de tripleteado en 7.95 (2H) Triplete 8.4 (1H) Doblete 8.65 (1H) Doblete 8.7 (2H) Doblete 8.8 (2H) Doblete 9.1 (1H)
[(C ₁₅ H ₁₁ N ₃)PdS C ₆ H ₄ F-2]OSO ₂ CF ₃	515, 572, 633, 755, 1008, 1025, 1066, 1119, 1157, 1221, 1247, 1272, 1435, 1445, 1464, 1563, 1574, 1592, 2926, 3065.	-
[(C ₁₅ H ₁₁ N ₃)PdS C ₆ H ₄ F-3]OSO ₂ CF ₃	514, 572, 624, 634, 673, 723, 771, 875, 973, 998, 1020, 1159, 1222, 1231, 1261, 1270, 1453, 1468, 1576, 1591, 2958, 3086.	Disolvente metanol Doble tripleteado 7.84 Triplete 8.3 Triplete 8.49 Doblete 8.52 Doblete 8.65 Doblete 8.7 Doblete en 8.98
[(C ₁₅ H ₁₁ N ₃)PdS C ₆ H ₃ F ₂ -2,4]OSO ₂ CF ₃	515, 574, 633, 732, 773, 848, 962, 1007, 1027, 1116, 1141, 1169, 1230, 1258, 1419, 1436, 1479, 1593, 2959, 3069, 3645.	Disolvente metanol Multiplete en 7.7 (2 H) Doble tripleteado en 8.2 (2H) Triplete en 8.4 (1H) 2 Dobletes en 8.55 y 8.6 (2H) Doblete en 8.95 (4H)

ISOMERIZACIÓN DE COMPUESTOS DE COORDINACIÓN DE ORO(I) CON 1,2-BIS(DIFENILFOSFINO) ETILENO Y LIGANTES TIOLATO FLUORADOS

Guillermo Romo Islas, L. Guillermo Moreno Alcántar, Marcos Flores Álamo, y Hugo Torrens Miquel
Facultad de Química, UNAM, Cd. Universitaria, 04510 México D.F.
memo_romo14@hotmail.com, torrens@unam.mx

RESUMEN

En este trabajo se presentan la síntesis, caracterización y elucidación estructural de una serie de compuestos de oro (I) con 1,2-bis(difenilfosfino) etileno y ligantes tiolato fluorados: $[Au_2(SR_f)_2(dppE)]$ con $R_f = R_1: C_6F_4(CF_3)-4$, $R_2: C_6F_5$, $R_3: C_6HF_4-4$, $R_4: C_6H_4(CF_3)-4$, $R_5: C_6H_3F_2-3,5$, $R_6: C_6H_3F_2-3,4$, $R_7: C_6H_3F_2-2,4$, $R_8: C_6H_4(CF_3)-2$, $R_9: C_6H_4F-2$, $R_{10}: C_6H_4F-3$, $R_{11}: C_6H_3F_2-4$. El análisis de los compuestos muestra la influencia de los ligandos en su arreglo cristalino, y por tanto en sus propiedades, así como también la isomerización del etileno puente de la fosfina dppE [1,2-bis(difenilfosfino) etileno].

INTRODUCCIÓN

Las reacciones químicas del oro(I) generalmente se favorecen con ligandos de carácter blando de acuerdo a la teoría de ABDB de Pearson. Los compuestos de coordinación del oro(I) son diamagnéticos y presentan un número de coordinación de dos, generalmente presentan la forma de compuestos de coordinación $[AuXL]$, $[AuL_2]^+$ y $[AuX_2]$.^[1]

La evidencia de las interacciones Au-Au fueron descritas por primera vez en la década de 1980 cuando Schmidbaur trató una fosfina con una sal de oro(I).^[2] Este tipo de interacciones son capaces de modificar las geometrías esperadas o de crear estructuras mono, bi o tridimensionales generando propiedades interesantes. Se espera que la mayoría de los cationes metálicos por la naturaleza de sus cargas se repelan, sin embargo un importante número de ejemplos de cationes que contienen configuraciones $[d^8-d^{10}-s^2]$ presentan interacciones metalofílicas. Se ha encontrado evidencia de que particularmente los compuestos que presentan la capa d llena tienen interacciones metalofílicas más fuertes. Schmidbaur definió a las interacciones aurofílicas como “una afinidad sin precedentes entre átomos de oro con configuraciones electrónicas de capa llena y cargas eléctricas similares”^[2]. Esto se debe a que los estudios de difracción de rayos X sobre algunos compuestos de coordinación de oro(I) muestran que a menudo son dímeros, trímeros, cadenas o incluso estructuras tridimensionales en las cuales se presentan interacciones oro-oro con distancias entre 2.75-3.6 Å.

En 1995 Foley se encontraba estudiando la familia de compuestos $[\mu-dppEAu_2X_2]$ (donde X es un halógeno) y observó que se presentaba la isomerización en el etileno de la fosfina por efectos fotoquímicos al ser irradiados. Se encontró que estos compuestos exhibían una transferencia de carga del S→Au en la región de UV (330-360 nm) la cual es perturbada por las interacciones oro(I)-oro(I). Esta reacción fue monitoreada por RMN ³¹P debido a que al realizarse la isomerización cambia el entorno químico de los fósforos del compuesto y por lo tanto las señales son diferentes entre ambos compuestos.

La isomerización es irreversible y se ha encontrado que es favorecida por la coordinación de la fosfina dppE al centro metálico de oro de la molécula.^[3]

EXPOSICIÓN

Las reacciones químicas relevantes para la discusión presentada en este trabajo son las siguientes:

- 3) $(CH_3COO)_2Pb + 2 HSR_f \rightarrow Pb(SR_f)_2 + 2 CH_3COOH$
 $R_f = C_6F_4(CF_3)-4, C_6F_5, C_6HF_4-4, C_6H_4(CF_3)-4, C_6H_3F_2-3,5, C_6H_3F_2-3,4, C_6H_3F_2-2,4, C_6H_4(CF_3)-2, C_6H_4F-2, C_6H_4F-3, C_6H_3F_2-4$
- 4) $[Au_2Cl_2(P_2C_{26}H_{22})] + Pb(SR_f)_2 \rightarrow [Au_2(SR_f)_2(P_2C_{26}H_{22})] + PbCl_2$ $P_2C_{26}H_{22}$
 $= dppE$

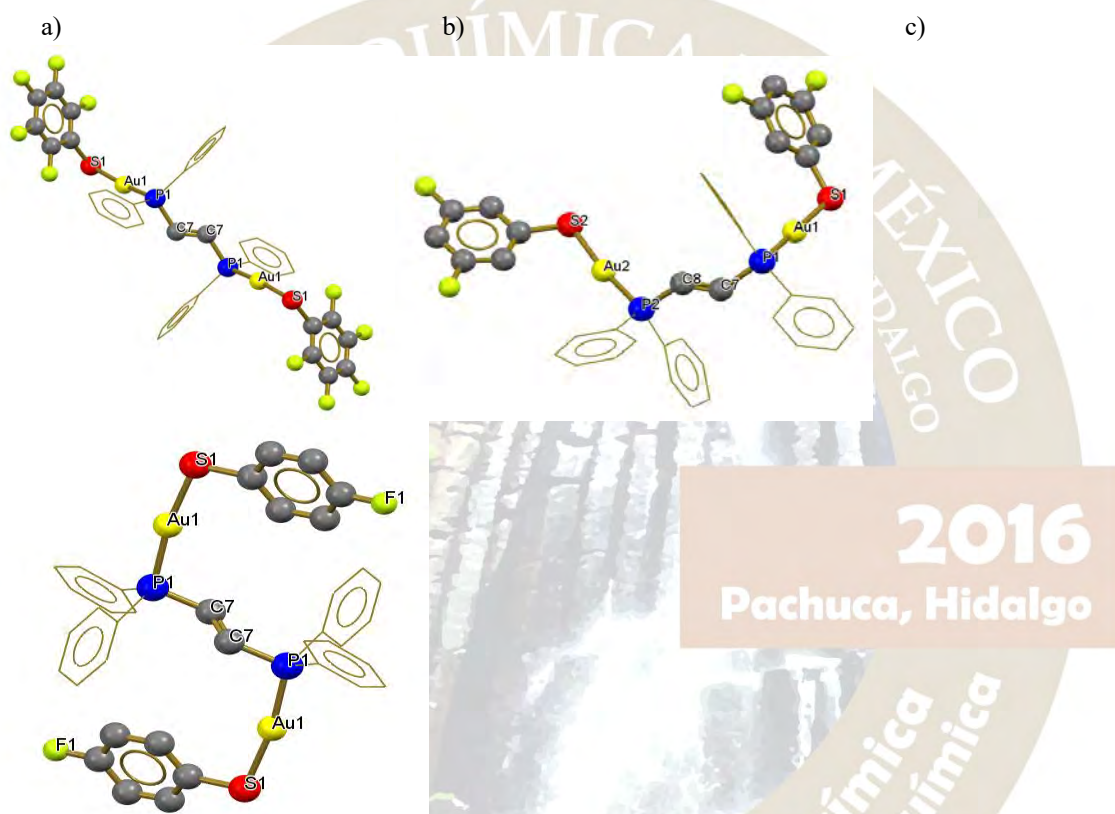
DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Las estructuras obtenidas por difracción de rayos X de monocristal muestran la isomerización de *cis* a *trans* en el enlace C=C del etileno puente de la fosfina dppE, así como una geometría quasilínea para los átomos de oro de los compuestos sintetizados, la familia de compuestos sintetizados cristalizan en una celda con un sistema cristalino triclinico.

Con los resultados obtenidos de la difracción de rayos-X podemos afirmar que la familia de compuestos sintetizados con la fórmula $[Au_2(SR_f)_2(dppE)]$, en el estado sólido, presenta interacciones entre los centros metálicos, ya que las distancias entre los átomos de oro de los compuestos de coordinación se encuentran entre 3.025-3.127 Å, que es menor a la distancia del radio de Van der Waals del oro(I) (3.65 Å). A continuación se presenta una tabla con las principales distancias y ángulos de enlace para los compuestos mencionados.

Tabla 1. Datos obtenidos mediante la difracción de rayos X de monocristal de los compuestos sintetizados

Tiolato	d P-Au (Å)	d Au-S (Å)	d Au ₁ -Au ₂ (Å)	∠ P-Au-S (°)
(C ₆ F ₄ (CF ₃)-4)S	2.244	2.301	3.112	175.96
C ₆ F ₅ S	2.253	2.295	3.075	174.77
(C ₆ H ₃ F ₂ -3,5)S	2.261	2.308	3.127	172.14
(C ₆ H ₃ F ₂ -3,4)S	2.269	2.301	3.082	173.98
(C ₆ H ₃ F ₂ -2,4)S	2.257	2.314	3.053	171.39
(C ₆ H ₄ (CF ₃)-2)S	2.257	2.308	3.025	170.63
(C ₆ H ₄ F-4)S	2.254	2.313	3.083	171.17


 Figura 1. Cristales obtenidos por difracción de rayos X de los compuestos con los tiolatos C₆F₅S, (C₆H₃F₂-3,5)S, (C₆H₄F-4)S.

En la figura 1 el compuesto a) presenta una unidad asimétrica con una fórmula molecular C₃₈H₂₂Au₂F₁₀P₂S₂ que cristaliza en una celda con un sistema cristalino triclinico. En este compuesto el núcleo metálico de oro se encuentra coordinado a dos ligantes, el ligante # 1 corresponde a la fosfina dppE con una fórmula C₂₆H₂₂P₂ y el ligante # 2 corresponde al tiolato fluorado con fórmula molecular C₆F₅S.

En la figura 1 b) el compuesto presenta una unidad asimétrica con una fórmula molecular C₃₈H₂₈Au₂F₄P₂S₂ que cristaliza en una celda con un sistema cristalino triclinico. En este compuesto el núcleo metálico de oro se encuentra coordinado a dos ligantes, el ligante # 1 corresponde a la fosfina dppE con una fórmula C₂₆H₂₂P₂ y el ligante # 2 corresponde al tiolato fluorado con fórmula molecular C₆H₃F₂S.

En la figura 1 c) el compuesto presenta una unidad asimétrica con una fórmula molecular C₃₈H₃₀Au₂F₂P₂S₂ que cristaliza en una celda con un sistema cristalino triclinico. En este compuesto el núcleo metálico de oro se encuentra coordinado a dos ligantes, el ligante # 1 corresponde a la fosfina dppE con una fórmula C₂₆H₂₂P₂ y el ligante # 2 corresponde al tiolato fluorado con fórmula molecular C₆H₄FS.

La distancia entre los átomos de oro de la molécula se encuentran separadas por distancias mayores a 6 Å por lo cual no pueden considerarse aurofílicas, pero se presenta la interacción intermolecular entre los núcleos de oro de moléculas vecinas dando así estructuras poliméricas, en los compuestos la distancia entre los núcleos de oro de las moléculas adyacentes se encuentran en un rango de 3.025-3.127 Å por lo cual se puede afirmar la presencia de interacciones aurofílicas entre moléculas vecinas.

MATERIALES Y MÉTODOS

Los disolventes y reactivos fueron obtenidos de fuentes comerciales y utilizados sin tratamiento adicional. El precursor $[\text{Au}_2\text{Cl}_2(\text{dppE})]$ fue sintetizado a partir de $[\text{AuCl}(\text{THT})]$ y la fosfina dppE. Los estudios de difracción de rayos X se realizaron en un difractómetro de rayos X-monocristal Gemini con detector atlas de 135 mm de área activa. Los espectros de RMN se obtuvieron con espectrómetro Varian modelo MR de 400 MHz.

Síntesis de $[\text{Au}_2\text{Cl}_2(\text{dppE})]$. Para la preparación del compuesto $[\text{Au}_2\text{Cl}_2(\text{dppE})]$ (donde dppE corresponde a bis(1,2-difenilfosfina)etileno) se pesaron 1.3 g de dppE con 2.11 g del $[\text{AuCl}(\text{THT})]$ y se mezclaron en un matraz bola con 50 mL de diclorometano y se deja en agitación durante 12 horas, posteriormente se evapora la solución resultante y el sólido obtenido se disuelve en la mínima cantidad posible de diclorometano y se añade un exceso de hexano para la precipitación del compuesto esperado, se filtra el producto y se deja a sequedad obteniendo un sólido color crema correspondiente al compuesto $[\text{Au}_2\text{Cl}_2(\text{dppE})]$ con un rendimiento del 95%.

Síntesis de la familia de compuestos $[\text{Au}_2(\text{SR}_f)_2(\text{dppE})]$. Se colocan cantidades equimolares del $[\text{Pb}(\text{SR}_f)_2]$ y del precursor $[\text{Au}_2\text{Cl}_2(\text{dppE})]$ en 20 mL de una mezcla 1:1 de diclorometano y acetona, se agita por 24 horas, se filtra el precipitado formado (PbCl_2), y la solución resultante se lleva a sequedad, el producto obtenido se recrystaliza de diclorometano agregando hexano para precipitar los sólidos formados.

Isomerización de los compuestos. Se encontró que la isomerización de *cis* a *trans* del enlace del etileno puente de la fosfina se debía a efectos electrónicos causados por el ligante tiolato y no por la acción de la radiación $h\nu$, una posible explicación a este fenómeno es que al tener retrodonación del nucleó metálico de oro hacia el átomo de fósforo de la fosfina este al tener su capa de electrones totalmente llena confiere densidad electrónica al orbital molecular del etileno haciendo que estos electrones se alojen en el orbital π de antienlace causando que el orden de enlace del etileno disminuya y sea posible reacomodo de la geometría y se produzca la isomerización.

La conservación de la isomería *trans* en el compuesto es debido a que el impedimento estérico es muy grande y no es posible que los átomos de oro se acerquen lo suficiente para que se produzca la aurofilia, el argumento de esto se debe a que estudios computacionales realizados sobre el compuesto $[\text{Au}_2\text{Cl}_2\text{dppE}]$ han encontrado que la isomerización de *cis-trans* requiere menos de 10 kJ/mol para que se lleve a cabo, y si tomamos en cuenta que las interacciones aurofílicas aportan aproximadamente 20-50 kJ/mol a la molécula entonces podemos proponer que es mejor, energéticamente hablando, que se realice la isomerización y generar interacciones aurofílicas que conservar la isomería inicial.

CONCLUSIONES

La sustitución del cloruro por los ligantes tiolato genera la isomerización del etileno puente por efectos electrónicos dando como productos siempre los isómeros *trans* debido a efectos estéricos.

Dada la isomerización de los compuestos se ven favorecidas las interacciones aurofílicas intermoleculares con distancias Au-Au que van de 3.025 a 3.127 Å.

En las distancias del enlace P-Au se observa que presentan mínimos cuando los ligantes tiolato se encuentran mono y perfluorados y un máximo cuando se encuentran difluorados.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] Gimeno C. *The Chemistry of Gold*. Wiley-VCH (2008) ISBN: 978-3-527-32029-5
- [2] Schmidbaur, B. H., & Graa, W. *Weak Intramolecular Bonding Relationships: The Conformation-Determining Attractive Interaction between Gold(I) Centers*. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **27(3)** 417-419 (1988)
- [3] Foley J. B., Bruce A. E., and Bruce M. R. *An Unprecedented Photochemical Cis to Trans Isomerization of Dinuclear Gold(I) Bis(diphenylphosphino)ethylene Complexes*. *J. Am. Chem. Soc.* **117(37)** 9596-9597(1995)

Los reactivos fueron utilizados sin ningún tratamiento previo, tal cual fueron obtenidos de proveedores comerciales, Los disolventes empleados provienen de fuentes comerciales, con tratamiento previo de secado según técnicas estándar y almacenadas sobre mallas moleculares de 4Å en bulbos de vidrio al vacío para asegurar la mayor sequedad posible de los disolventes previa a su uso, las reacciones se efectuaron usando matraces schlenk, cánulas y una línea doble de vacío-nitrógeno. Los espectros de ^{19}F y ^{31}P se obtuvieron con un espectrómetro de RMN de 9.4 T marca Varian modelo VNMR5. Los estudios vibracionales se realizaron en un espectrofotómetro de FTIR / FIR Spectrum 400 de Perkin-Elmer. La espectrometría de masas FAB⁺ se efectuó en una unidad The MStation JMS-700.

A manera de ejemplificar los métodos experimentales se detalla la reacción de síntesis del compuesto $[\text{Au}(\text{SCH}_2\text{CF}_3)(\text{P}(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\text{C}_6\text{H}_5)_2)]$. A una disolución de $[\text{AuCl}(\text{P}(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\text{C}_6\text{H}_5)_2)]$ (150mg, 0.256mmol) en 20mL de cloruro de metileno se le agregó lentamente una disolución de $\text{Pb}(\text{SCH}_2\text{CF}_3)_2$ (56.10mg, 0.128mmol) en 40mL de acetona, la mezcla se dejó en agitación con barra magnética durante 3h, pasado el tiempo se notó la presencia de un precipitado blanco lo cual se pudo tomar como indicativo de la existencia de PbCl_2 como subproducto de la reacción, la mezcla se filtró a vacío sobre celita obteniendo una disolución completamente translúcida, se redujo a vacío obteniendo un aceite ligeramente amarillo al cual se le agregó n-hexano para precipitar el producto $[\text{AuSCH}_2\text{CF}_3(\text{P}(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\text{C}_6\text{H}_5)_2)]$ 87%(155mg, 0.233mmol), el cual es un polvo blanco altamente soluble en cloruro de metileno, cloroformo, acetona y THF, una porción se disolvió en cloroformo a la cual se le agregó una mezcla 2:1 n-hexano/tolueno, la disolución se dejó evaporar lentamente obteniendo cristales de buen tamaño para ser analizados por RX, no se pudo determinar punto de fusión debido a que el producto se descompuso por arriba de 126°C . RMN: ^{19}F (282 MHz, CDCl_3) δ -68.15(t, $^3J_{\text{F-H}}$, 9.82Hz)ppm, -125.85(m)ppm, -145.19(m)ppm, -157.97(m)ppm; ^{31}P (122 MHz, CDCl_3) δ 22.00ppm; EM(FAB⁺): m/Z 665; IRTF ν (cm^{-1}): 2954.57, 2923.87, 2853.43, 1643.35, 1516.84, 1477.93, 1438.37, 1390.97, 1298.54, 1253.74, 1237.60, 1100.42, 1090.28, 1061.50, 979.70, 692.98, 685.30, 514.30, 478.01.

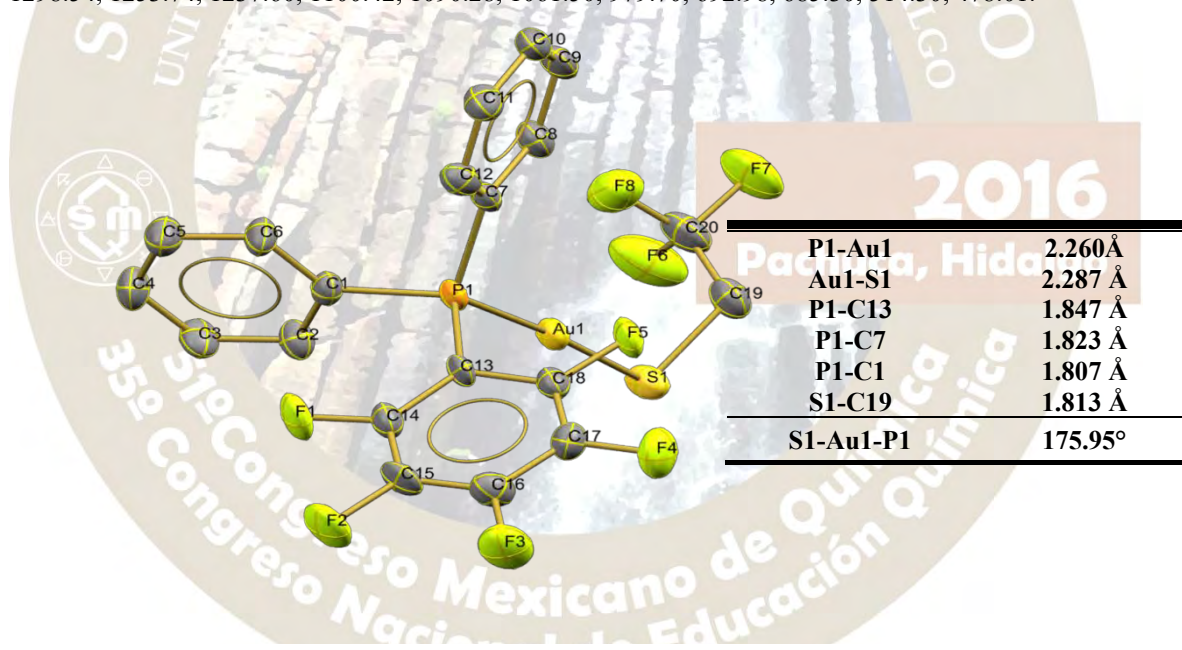


Figura 2. Diagrama ORTEP al 50% de probabilidad del compuesto $[\text{AuSCH}_2\text{CF}_3(\text{P}(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\text{C}_6\text{H}_5)_2)]$, se muestra una tabla con los distancias más relevantes.

Discusión de resultados

Para la serie de compuestos que comprenden la fórmula $[\text{AuSR}_F(\text{P}(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\text{C}_6\text{H}_5)_2)]$ se obtuvieron y caracterizaron los compuestos con los tiolatos $^-\text{S}(\text{CF}_3)$, $^-\text{S}(\text{CH}_2\text{CF}_3)$, $^-\text{S}(\text{C}_6\text{F}_5)$, $^-\text{S}(\text{C}_6\text{H}_4-4-(\text{CF}_3))$, $^-\text{S}(\text{C}_6\text{F}_4-4-(\text{CF}_3))$, $^-\text{S}(\text{C}_6\text{H}_3-3,5-(\text{CF}_3)_2)$ como ligante aniónico. Para la serie de compuestos con la fórmula $[\text{AuSR}_F(\text{P}(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\text{C}_6\text{H}_5)_2)]$ se realizó la síntesis con los seis tiolatos anteriormente mencionados, sin embargo solo se logró caracterizar completamente los correspondientes a $^-\text{S}(\text{CF}_3)$, $^-\text{S}(\text{C}_6\text{F}_5)$, $^-\text{S}(\text{C}_6\text{F}_4-4-(\text{CF}_3))$, $^-\text{S}(\text{C}_6\text{H}_3-3,5-(\text{CF}_3)_2)$, estos compuestos se descomponen rápidamente a condiciones normales de manipulación, además de ser solubles en la mayoría de los disolventes lo cual complica su obtención como sólidos manipulables y favorece su descomposición. Para el caso de la serie de compuestos de la fórmula $[\text{AuSR}_F(\text{P}(\text{C}_6\text{F}_5)_2)]$ la reacción propuesta de transmetalación para la inserción del ligante tiolato no produjo el producto esperado ya que empleando esta reacción se favorece la formación de polímeros (fig.2) los cuales presentan una gran luminiscencia bajo la lámpara de UV de 356nm.

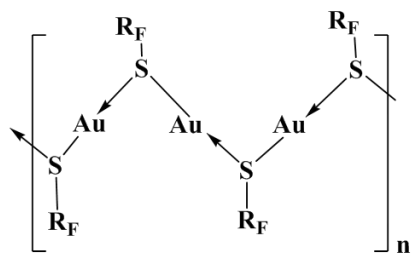
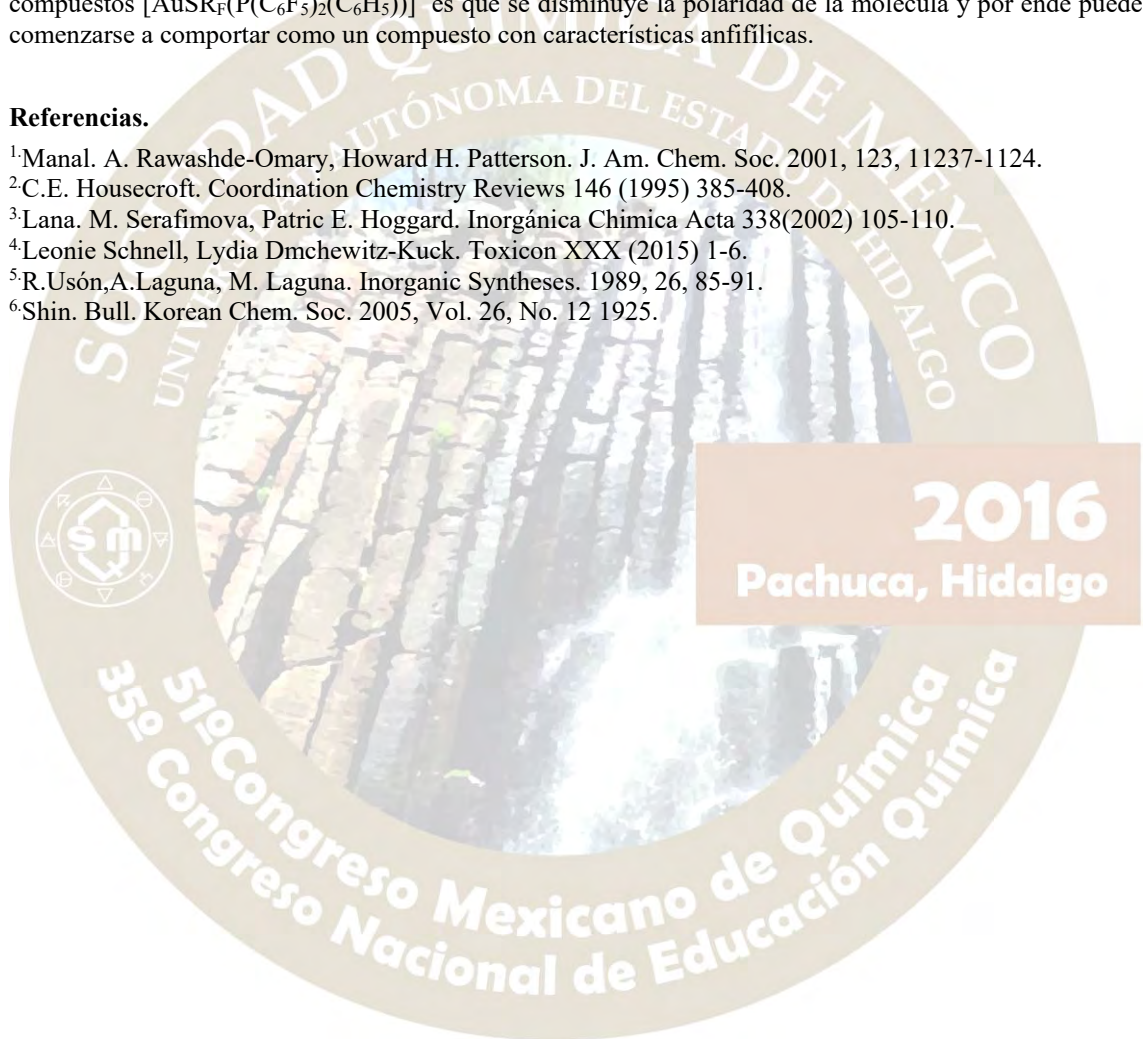


Figura 3. Representación de polímeros Au-S.

Tanto la estabilidad de los compuestos como su reactividad se atribuyen a la presencia de los ligantes fluoroarilfosfina, ya que la demanda de densidad electrónica por parte del ligante aumenta con respecto a la presencia de grupos electronegativos por lo cual puede hablarse de retrodonación por parte del metal a la fosfina, un efecto directo de tener tantos grupos fluorados en el compuesto como es el caso de los compuestos $[AuSR_F(P(C_6F_5)_2(C_6H_5))]$ es que se disminuye la polaridad de la molécula y por ende puede comenzarse a comportar como un compuesto con características anfifílicas.

Referencias.

- ¹Manal. A. Rawashde-Omary, Howard H. Patterson. J. Am. Chem. Soc. 2001, 123, 11237-1124.
- ²C.E. Housecroft. Coordination Chemistry Reviews 146 (1995) 385-408.
- ³Lana. M. Serafimova, Patric E. Hoggard. Inorgánica Chimica Acta 338(2002) 105-110.
- ⁴Leonie Schnell, Lydia Dmchewitz-Kuck. Toxicon XXX (2015) 1-6.
- ⁵R. Usón, A. Laguna, M. Laguna. Inorganic Syntheses. 1989, 26, 85-91.
- ⁶Shin. Bull. Korean Chem. Soc. 2005, Vol. 26, No. 12 1925.



SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE COMPUESTOS DE COORDINACIÓN DINUCLEARES DE LANTÁNIDOS CON LIGANTES BENCIMIDAZÓLICOS Y PUENTE DE OXALATO.

Emilio Leal Gómez¹, Silvia Elena Castillo Blum²

¹em.lego1603@gmail.com, ²blum@unam.mx

Resumen

Se sintetizó el ligante tris(2-bencimidazolilmetil)amina (ntb), para sintetizar los compuestos de coordinación con los iones lantánidos Sm^{3+} , Eu^{3+} , Gd^{3+} , Tb^{3+} y Dy^{3+} mononucleares y dinucleares utilizando oxalato como ligante puente. Se llevó a cabo la caracterización de los compuestos mediante análisis elemental, FTIR-ATR, RMN ^1H , RMN ^{13}C y susceptibilidad magnética. Se estudiaron las propiedades ópticas de los compuestos, por espectroscopías electrónica de absorción UV-Vis-NIR y de emisión Vis-NIR. Se comparó la luminiscencia de los dos tipos de compuestos.

Introducción

Los lantánidos son un grupo de 15 elementos de la tabla periódica que pertenecen al bloque f, empezando por el La (número atómico 57), hasta el Lu (número atómico 71). Tienen propiedades químicas muy similares entre ellos, que a su vez se asemejan a las del grupo II. Debido a esto la separación y purificación de los metales es muy complicada. Estos elementos presentan propiedades luminiscentes de gran interés para diversos grupos de investigación en química inorgánica debido al descubrimiento de una amplia gama de aplicaciones que va desde iluminación, láseres, telecomunicaciones, diagnósticos médicos, entre otras [1]. Sin embargo, la luminiscencia es disminuida por diversos factores, complicando su estudio espectroscópico, tales como que las transiciones f-f son prohibidas por la regla de Laporte, la desactivación de los estados excitados emisivos de los iones Ln^{3+} por vías de relajación no radiativas, bajos rendimientos cuánticos, cortos tiempos de vida, entre otros [2]; por lo que las sales de los iones lantánidos, como LnCl_3 o $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3$, no son materiales altamente luminiscentes. La luminiscencia característica de los iones lantánidos trivalentes se pueden mejorar incorporándolos en compuestos de coordinación junto con algún ligante cromóforo apto para llevar a cabo la transferencia de energía del cromóforo al centro metálico (a este fenómeno se le conoce como “efecto antena”)[3]. Sin embargo se ha observado en trabajos previos que en compuestos de coordinación dinucleares o polinucleares, los centros metálicos interactúan entre ellos y en algunos casos esta interacción puede mejorar las propiedades luminiscentes con respecto a los compuestos mononucleares con la misma antena [4].

Objetivos

- Sintetizar, caracterizar y estudiar las propiedades ópticas del compuesto orgánico tris(2-bencimidazolilmetil)amina (ntb), los compuestos de coordinación mononucleares con el ntb como ligante y un ion lantánido trivalente (Ln^{3+}), así como compuestos homodinucleares con ntb, Ln^{3+} y puente de oxalato (donde Ln^{3+} : Sm^{3+} , Eu^{3+} , Gd^{3+} , Tb^{3+} y Dy^{3+}).
- Comparar las propiedades luminiscentes de los compuestos mononucleares con las sus respectivos compuestos homodinucleares.

Metodología

Síntesis del ligante ntb

A una disolución de 250 mmol de o-fenilendiamina en 150 mL de propilenglicol caliente en un matraz bola, se le agregaron 80 mmol de ácido nitrilotriacético en estado sólido. La disolución se calentó a reflujo durante 24 horas. Luego se apagó el calentamiento y una vez a temperatura ambiente se vertió a un vaso de pp con 100 mL de agua con hielos para lograr la precipitación de un sólido café. El precipitado se filtró y se recrystalizó 3 veces con carbón activado y metanol.

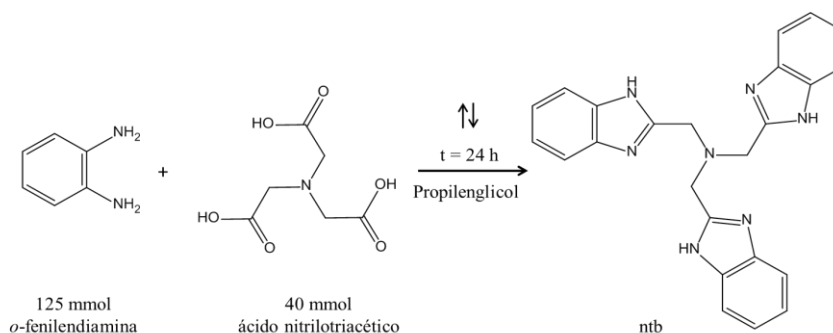


Figura 1. Esquema de reacción para la síntesis del ligante ntb.

Síntesis general de compuestos de coordinación dinucleares

A un vaso de pp con una disolución de 2 mmol de ntb en 70 mL de etanol caliente se le agregó una disolución de 1 mmol de $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3$, donde Ln puede ser Sm, Eu, Gd, Tb o Dy. La mezcla de reacción se dejó en agitación y calentamiento moderado durante 30 minutos. Posteriormente se agregó una disolución de 0.5 mmol de ácido oxálico en 10 mL de etanol gota a gota y la reacción permaneció bajo las mismas condiciones durante 2 horas más. El precipitado se filtró, se lavó con etanol y se dejó secar al vacío.

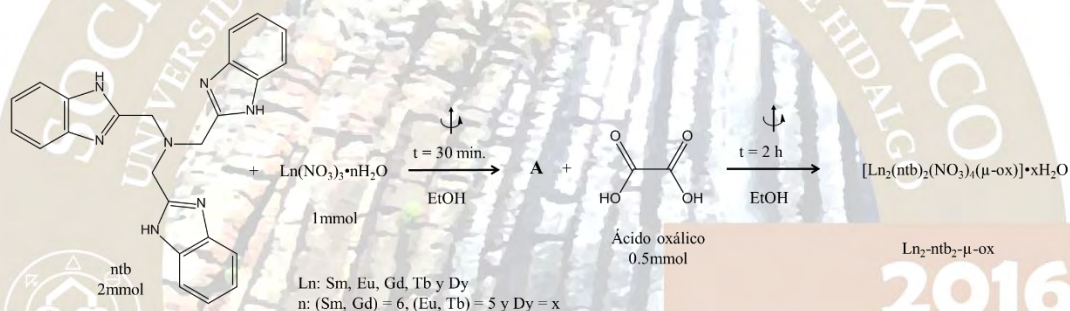


Figura 2. Esquema de reacción para la síntesis de los compuestos de coordinación.

Discusión de resultados

Se compararon los resultados de los compuestos dinucleares y los compuestos mononucleares de los iones lantánidos y ntb, previamente sintetizados, buscando un cambio en las propiedades luminiscentes. A continuación se muestran los resultados del análisis elemental:

Compuesto	%C (Calc./Exp.)	%H (Calc./Exp.)	%N (Calc./Exp.)	μ_{ef}
$[\text{Sm}(\text{ntb})(\text{NO}_3)_2](\text{NO}_3) \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	39.5 / 39.3	3.5 / 3.4	17.7 / 17.5	1.48
$[\text{Eu}(\text{ntb})(\text{NO}_3)_2](\text{NO}_3) \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	39.5 / 39.5	3.4 / 3.2	17.7 / 17.4	3.12
$[\text{Gd}(\text{ntb})(\text{NO}_3)_2](\text{NO}_3) \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	39.2 / 39.4	3.4 / 3.1	17.6 / 17.3	7.47
$[\text{Tb}(\text{ntb})(\text{NO}_3)_2](\text{NO}_3) \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	39.1 / 39.5	3.4 / 3.4	17.5 / 17.3	9.40
$[\text{Dy}(\text{ntb})(\text{NO}_3)_2](\text{NO}_3) \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	38.9 / 39.0	3.4 / 2.7	17.5 / 17.3	10.06
$[\text{Sm}_2(\text{ntb})_2(\text{NO}_3)_4(\mu\text{-ox})] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	39.4 / 39.1	3.3 / 2.8	16.5 / 16.7	-*
$[\text{Eu}_2(\text{ntb})_2(\text{NO}_3)_4(\mu\text{-ox})] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	39.8 / 39.2	3.2 / 2.4	16.7 / 17.3	-*
$[\text{Gd}_2(\text{ntb})_2(\text{NO}_3)_4(\mu\text{-ox})] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	39.0 / 38.5	3.3 / 2.5	16.4 / 16.7	-*
$[\text{Tb}_2(\text{ntb})_2(\text{NO}_3)_4(\mu\text{-ox})] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	38.9 / 38.7	3.3 / 2.5	16.4 / 16.4	-*
$[\text{Dy}_2(\text{ntb})_2(\text{NO}_3)_4(\mu\text{-ox})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	39.7 / 39.7	3.0 / 2.2	16.7 / 16.9	-*

Tabla 1. Análisis elemental de los compuestos de coordinación mononucleares y dinucleares.

*Los μ_{ef} de los compuestos dinucleares no han sido calculados todavía.

El espectro infrarrojo del ligante **ntb** muestra dos bandas asociadas a las vibraciones ν (C=N) en 1536 cm^{-1} y ν (C-N) en 1429 cm^{-1} , las cuales se desplazan a mayor energía en el compuesto mononuclear de europio, a 1541 cm^{-1} y 1440 cm^{-1} respectivamente. Este desplazamiento se debe a la coordinación del ion lantánido (Eu^{3+} en este caso) a un nitrógeno imidazólico de cada bencimidazol del **ntb**. Para el caso del compuesto dinuclear de europio el desplazamiento se da a 1539 cm^{-1} para la banda vibracional ν (C=N) y la segunda queda oculta debajo de otra banda mucho más intensa en 1455 cm^{-1} . También se puede observar la vibración característica del grupo carbonilo del oxalato en 1623 cm^{-1} (para el compuesto de europio) la cual no se puede observar en el espectro del ligante ni en el espectro del compuesto mononuclear.

Las propiedades ópticas se estudiaron mediante la comparación de los espectros de absorción y emisión del ligante **ntb**, de los compuestos mononucleares y dinucleares. Los espectros electrónicos de absorción en estado sólido y a temperatura ambiente mostraron una banda centrada en 266 nm para todos los compuestos. En el espectro de emisión en estado sólido del ligante **ntb** se puede observar una transición ($^1\text{S}_1 \rightarrow ^1\text{S}_0$) centrada en 309 nm y para los compuestos mononucleares como para los dinucleares se pueden observar las transiciones características para el ion lantánido correspondiente. La comparación de las intensidades relativas de las transiciones características de los iones lantánidos no muestra una mejora significativa en la emisión de los compuestos dinucleares.

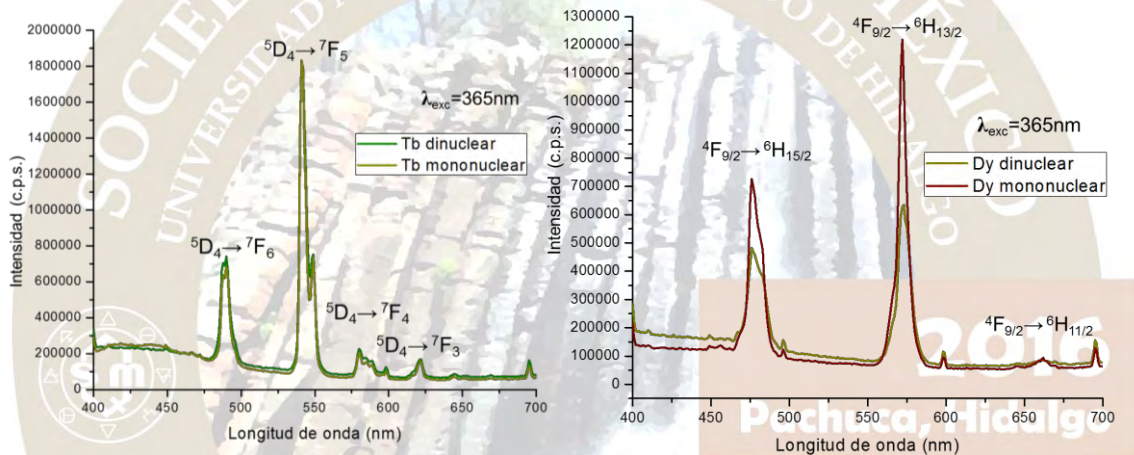


Figura 3 y 4. Comparación de los espectros de emisión en estado sólido y a temperatura ambiente del compuesto de coordinación mononuclear y el dinuclear de terbio (izquierda) y de disprosio (derecha).

Conclusiones

- Se sintetizaron 5 compuestos de coordinación mononucleares: $[\text{Ln}(\text{ntb})(\text{NO}_3)_2](\text{NO}_3) \cdot \text{EtOH}$ (donde Ln: Sm, Eu, Gd, Tb y Dy) y 5 compuestos homodinucleares: $[\text{Ln}_2(\text{ntb})_2(\text{NO}_3)_4(\mu\text{-ox})] \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (donde Ln: Sm, Eu, Gd, Tb y Dy). Y fueron caracterizados mediante espectroscopía IR, de absorción y emisión en el UV-Vis-NIR y análisis elemental.
- Comparando la intensidades relativas de las emisiones características de los lantánidos utilizados en este trabajo, la luminiscencia no mejora en los compuestos dinucleares. En el caso de Eu^{3+} y Tb^{3+} permanece sin mayores cambios y para Sm^{3+} y Dy^{3+} se ve disminuida significativamente.

Bibliografía

- [1] L. Armelao, S. Quici, F. Barigelletti, G. Accorsi, G. Bottaro, M. Cavazzini, E. Tondello. *Coordination Chemistry Reviews* 254, (2010), 487–505.
- [2] Martinus H.V. Werts, 2005, *Making sense of lanthanide luminescence*, *Science Progress*, 88(2), 101-131.
- [3] Hemmilä I., Laitala V., 2011, *Lanthanide Luminescence: Photophysical, Analytical and Biological Aspects*, edHänninen . P., Härmä H., Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 7, 361-380.
- [4] K.M.N. de Souza, H.J. Batista, M.F. Belian, W.E. Silva, *A comparative study of the structure and luminescence of mono- and dinuclear crown-ether lanthanide complexes*, *Journal of Luminescence* 170 (2016) 571-587.

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE COMPUESTOS DE COORDINACIÓN CON PLATINO. ESTUDIO DE SUS PROPIEDADES ÓPTICAS.

Karla Estefanía Cureño Hernández¹, Silvia Elena Castillo Blum²

kech.04.11@gmail.com, blum@unam.mx

Resumen

Se sintetizaron compuestos de coordinación de platino(II) con los ligantes bencimidazólicos 2-(2-piridil)bencimidazol (2pb), 2-guanidinobencimidazol (2gb), 2-(4-tiazolil)bencimidazol (4tb), y 2,6-bis(2-bencimidazolil)piridina (bbimpy). Para la caracterización de dichos compuestos se emplearon las técnicas de análisis elemental, espectroscopía infrarroja, resonancia magnética nuclear, espectroscopía electrónica de absorción en estado sólido y en disolución y espectroscopía electrónica de emisión en estado sólido.

Introducción

La fluorescencia ha sido un tema de interés en los últimos años por diversas razones, entre ellas se encuentran la posibilidad de manipular tiempos de vida así como la emisión a longitudes de onda específicas, por lo que es una herramienta útil para la investigación. Los compuestos luminiscentes de platino poseen propiedades químicas y fotofísicas atractivas tales como alta estabilidad, emisión en la región visible, altos rendimientos cuánticos de emisión y largos tiempos de vida de excitación. Las propiedades ópticas de complejos cuadrados planos d^8 se deben en parte a que presentan una tendencia a apilarse en cadenas poliméricas en una dimensión, por lo que se dan interacciones $Pt \cdots Pt$.

El diseño del ligante a emplear en el compuesto de coordinación, juega un papel muy importante en la determinación de la estabilidad y la eficiencia de luminiscencia de estos complejos. Los ligantes bidentados tipo diimina son un tipo de ligantes que han sido de gran interés. La gran popularidad de complejos tipo metal-bipiridina que muestran propiedades luminiscentes por transferencia de carga de los estados excitados ha propiciado el estudio de este tipo de ligantes. La oportunidad de sintonizar las propiedades estéricas y electrónicas de la luminiscencia del centro metálico empleando ligantes análogos a la bipiridina son inmensas y se ha convertido en un tema de investigación actual considerable.

En el presente trabajo se sintetizaron y estudiaron las propiedades ópticas de compuestos de coordinación de platino(II) con los ligantes bencimidazólicos 2-(2-piridil)bencimidazol (2pb), 2-guanidinobencimidazol (2gb), 2-(4-tiazolil)bencimidazol (4tb), y 2,6-bis(2-bencimidazolil)piridina (bbimpy), de los cuales se espera que cada uno de ellos sean luminiscentes debido a que estos ligantes tienen las características estructurales y fotofísicas que favorecerán la luminiscencia de los compuestos de coordinación sintetizados.

Metodología

Para obtener el ligante 2,6-bis(2-bencimidazolil)piridina (bbimpy), se emplea *o*-fenilendiamina y ácido 2,6-piridinocarboxílico en relación estequiométrica 2:1. Ambos reactivos se disuelven en ácido fosfórico al 85% y se mezclan a reflujo con agitación vigorosa durante 4 horas a una temperatura de 170°C. Posteriormente la mezcla de reacción se añade a un vaso de precipitados y se coloca en un baño de hielo. Se lava con agua destilada hasta observar un precipitado color azul, el cual se filtra y se lava con una disolución saturada de NaHCO_3 hasta que todo el sólido cambia a color lila. Por último, el sólido resultante se lava con metanol y carbón activado en un vaso de precipitados. Esta mezcla se filtra y se evapora el disolvente. El producto obtenido es un sólido color blanco cuya estructura se confirma por análisis elemental y las técnicas espectroscópicas de Infrarrojo y Resonancia Magnética Nuclear. En la *Figura 1* se muestra el esquema de síntesis.

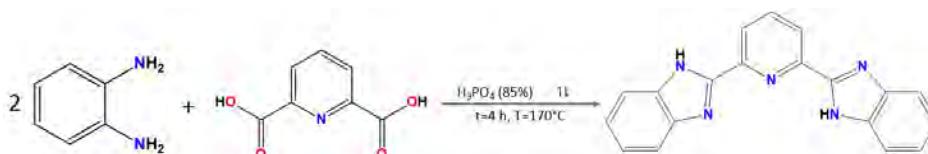


Figura 1. Esquema de síntesis para ligante bbimpy

Para la síntesis de los compuestos de coordinación, se parte de una disolución acuosa de tetracloroplatinato(II) de potasio ($K_2[PtCl_4]$) y de una disolución en acetona del ligante correspondiente de tal manera que la relación estequiométrica de la sal de platino y el ligante sea 1:1. Ambas disoluciones se mezclan y calientan a reflujo con agitación constante por 24 horas a una temperatura aproximada a $70^\circ C$. El compuesto de coordinación precipita como un polvo fino debido a que es insoluble en los disolventes empleados. Terminado el tiempo de reacción, se filtra el precipitado y se lava con agua y posteriormente con acetona para eliminar los posibles remanentes de materia prima. Por último, se deja secar el producto al vacío.

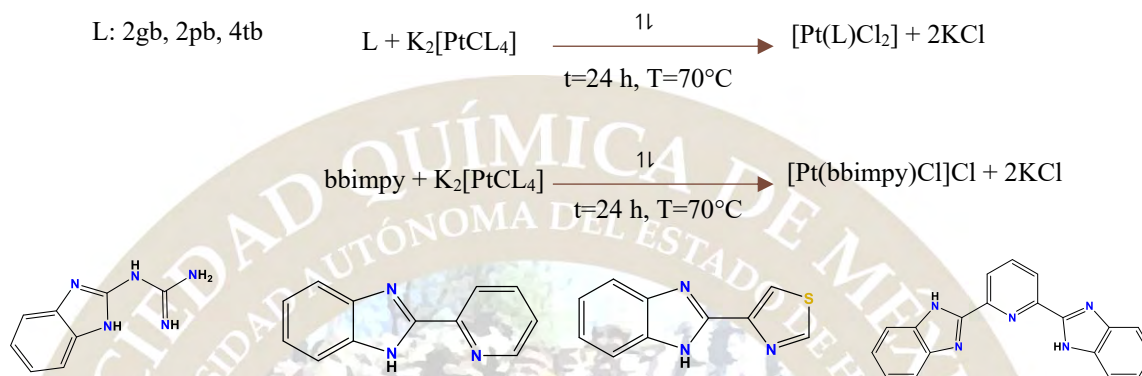


Figura 2. Ligantes 2gb, 2pb, 4tb y bbimpy respectivamente

Resultados y análisis

Los compuestos de coordinación obtenidos presentan diferentes colores. En la *Tabla 1* se muestra un resumen de los resultados de análisis elemental, los rendimientos de reacción obtenidos.

Tabla 8. Resultados de análisis elemental, rendimiento y color de los compuestos de coordinación

Compuesto	%H exp/calc	%C exp/calc	%N exp/calc	%S exp/calc	Rendimiento	Color
$[Pt(2gb)Cl_2]$	2.10/2.06	22.04/21.78	14.91/15.87		54.26%	Verde
$[Pt(2pb)Cl_2]$	1.40/1.97	34.55/31.25	8.90/9.11		82.01%	Amarillo
$[Pt(4tb)Cl_2]$	1.26/1.51	25.89/25.71	9.03/8.99	6.63/6.86	71.00%	Amarillo
$[Pt(bbimpy)Cl]Cl \cdot 6H_2O$	1.94/2.27	33.29/33.29	10.11/10.21		80.41%	Rojo

En la tabla 2 se presentan las vibraciones representativas observadas en los espectros de cada ligante y las de los compuestos de coordinación. De acuerdo a los resultados obtenidos, se observa una tendencia de desplazamiento de las bandas a mayor energía.

Tabla 9. Bandas representativas de espectros IR de ligantes y compuestos de coordinación

Compuesto	$\nu(N-H)$	$\delta(C-H)$	$\nu(C=N)$	$\delta(N-H)$
2gb	3445.06	739.00	1599.11	1460.04
$[Pt(2gb)Cl_2]$	3301.81	740.14	1610.25	1461.33
2pb	3057.57	740.24	1593.63	1440.42
$[Pt(2pb)Cl_2]$	3546.66	752.66	1601.97	1459.71
4tb	3092.10	737.02	1579.51	1403.72
$[Pt(4tb)Cl_2]$	3497.89	761.95	1590.28	1437.39
bbimpy	3180.47	737.51	1575.46	1434.60
$[Pt(bbimpy)Cl]Cl$	3449.56	745.71	1612.32	1476.20

Esto se debe a que los ligandos empleados presentan un equilibrio tautomérico de protón entre los nitrógenos presentes en el anillo de imidazol, por lo que el doble enlace entre el carbono y el nitrógeno en este anillo se encuentra deslocalizado. Al coordinar los ligandos al centro metálico, se pierde este equilibrio ya que el platino se enlaza por el nitrógeno no protonado y por lo tanto el carácter de doble enlace entre este átomo y el carbono aumenta.

De cada uno de los compuestos se obtuvieron los espectros de absorción en la región de UV-Vis tanto en estado sólido como en disolución en DMSO. Comparando los espectros en disolución de los ligandos con sus respectivos compuestos de coordinación, en general en la región UV se encuentra una señal asociada a transiciones intraligante, es decir las transiciones $\pi^* \leftarrow \pi$ propias de los compuestos orgánicos con deslocalización electrónica. Adicionalmente, para los compuestos de coordinación se encuentran señales en la región azul del espectro visible debidas a transferencia de carga metal ligante (TCML) debido a que el centro metálico es rico en electrones (d^8); lo mismo se observa en los espectros en estado sólido.

Finalmente se obtuvieron los espectros de emisión en estado sólido. En todos los casos se observa que la emisión del ligante se da a menores longitudes de onda mientras que los compuestos de coordinación emiten a mayores longitudes de onda. Además, la intensidad de la luminiscencia es menor para los compuestos de coordinación. Dado que la luminiscencia es sensible a la distancia Pt-Pt, cabe la posibilidad de que la repulsión entre los cloros en el solapamiento de los anillos de platino afecte esta distancia y por lo tanto la intensidad de luminiscencia.

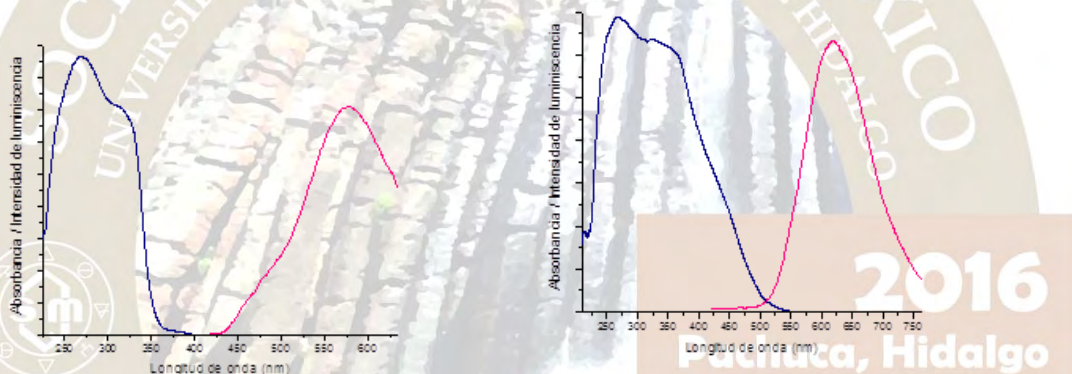


Figura 3. Comparación de espectros de absorción y emisión en estado sólido del ligante 4tb y el compuesto de coordinación $[Pt(4tb)Cl_2]$ respectivamente. En ambos gráficos se muestra el espectro de absorción en color azul y el espectro de emisión en color rosa

Conclusiones

Se obtuvieron cuatro compuestos de coordinación de platino(II) empleando los ligandos benzimidazólicos 2gb, 2pb, 4tb y bbimpy, siendo los primeros tres ligandos bidentados y el cuarto tridentado. Al comparar los espectros de IR, en todos los casos se observa un desplazamiento de las bandas representativas del ligante a mayor energía debido a la coordinación al centro metálico y la pérdida del equilibrio tautomérico del ligante correspondiente.

En los espectros electrónicos de absorción se encuentran transiciones intraligante en la región UV mientras que para los compuestos de coordinación se encuentran señales entre 450 y 500 nm debidas a transferencia de carga metal ligante (TCML).

En los espectros de emisión se observa la emisión del ligante a menores longitudes de onda que los compuestos de coordinación junto con la disminución de la intensidad de luminiscencia para los compuestos de coordinación.

Bibliografía

- M. Mauro, A. A. (2014). When self-assembly meets biology: luminescent platinum complexes for imaging applications. *Chem.Soc.Rev.* 43, 4144-4166.
- N. M. Shavaleev, Z. R. (2004). Complexes of substituted derivatives of 2-(2-pyridyl)benzimidazole with Re(I), Ru(II) and Pt(II): structures, redox and luminescence properties. *Dalton Trans.*, 3678-3688.

QUÍMICA MEDICINAL(QMED)

EFFECTO ECTOPARASITARIO DEL CATECOL, ORSINOL Y RESORCINOL EN GARRAPATAS *RHIPICEPHALUS MICROPLUS* DE LA POBLACIÓN RIO GRANDE, OAXACA, MÉXICO

Emiliano Rios Antonio¹, Mónica Marcela Galicia Jiménez⁴, Marco Antonio Camacho Escobar³, Juan Saulo González González¹, Margarita Bernabé Pineda¹.

1 Instituto de Farmacobiología. Universidad de la Cañada. rios_antony@hotmail.com

2 Instituto de Zootecnia. Universidad del Mar. Campus Puerto Escondido.

3 Instituto de Genética. Universidad del Mar. Campus Puerto Escondido.

Las garrapatas son ectoparásitos hematófagos que ocasionan una diversidad de efectos negativos a sus hospedadores, el catecol, resorcinol y orsinol según la clasificación de (Peñarrieta J et al, 2014) son compuestos químicos fenólicos, que tienen una actividad biológica importante, estos compuestos fueron aplicados a garrapatas *Rhipicephalus microplus* quienes presentaron una baja actividad biológica ectoparasitaria, lo cual indica que la toxicidad de los compuestos es tolerable para las garrapatas y para los organismos y es por ello que éstos compuestos forman parte de estructuras de fármacos.

INTRODUCCIÓN

Las garrapatas son ectoparásitos hematófagos que ocasionan una diversidad de efectos negativos a sus hospedadores, producto de la transmisión de agentes patógenos como protozoos, bacterias, rickettsias, virus, además de la sustracción de sangre al hospedador (1 a 5 ml) y la inoculación de sustancias tóxicas (Hernández F, 2005). Los principales problemas que causan son la succión de sangre y el consiguiente debilitamiento, disminución de la producción, daños en las pieles, problemas alérgicos, inoculación de toxinas causantes de parálisis temporales, aumento en los costos de producción, problemas ambientales por los productos químicos que se utilizan en el control, desarrollo de resistencia, residuos en los productos de consumo humano de origen animal y muerte de los hospederos, (Álvarez C et al, 2005). De acuerdo a sus características morfológicas las garrapatas pueden ser agrupadas en tres familias; *Ixodidae* o garrapatas duras, *Argasidae* o garrapatas blandas y la familia *Nuttalliellidae namaqua* que posee características intermedias de las primeras dos familias (Rosario R, et al 2009). De acuerdo con (Lowa University 2007) *R. microplus* es una garrapata dura que se puede encontrar en diversos huéspedes, entre ellos el ganado bovino, búfalos, caballos, asnos, cabras, ovejas, ciervos, cerdos, perros y algunos animales silvestres, se distribuye a nivel mundial en las regiones tropicales y subtropicales, ésta garrapata es endémica en el subcontinente indio, gran parte de Asia tropical y subtropical, el nordeste de Australia, Madagascar, el sudeste de África, el Caribe, México y varios países en América Central y del Sur. Según (Rosario R, et al 2009), el ciclo biológico de *Boophilus microplus* es de un solo hospedero y se divide en dos fases: en la fase de vida libre; la hembra fecundada y completamente llena de sangre, se desprende del hospedero para llevar a cabo la puesta de los huevos que se incuban de 7 a 21 días y nacen las larvas y la fase parasitaria, en la que una vez que las larvas se trasladan a los bovinos, se desarrollan hasta ninfas que, a su vez, mudan a machos o hembras posteriormente se lleva a cabo la cópula. Una vez fecundadas las hembras se siguen alimentando de sangre y hasta quedar completamente ingurgitadas se desprenden del bovino. Los métodos de control de garrapatas se clasifican en químicos (ixodicidas o garrapaticidas) y no químicos (vacunas y control biológico) según (Rodríguez-Vivas et al, 2010).

El catecol, resorcinol y orsinol según la clasificación de (Peñarrieta, J et al 2014) son compuestos químicos fenólicos, clasificados a su vez como fenoles simples, hay pruebas de que, además de sus propiedades antioxidantes, estos compuestos fenólicos tienen una actividad biológica importante, como los antibióticos, antiparasitarios y citotóxicos. Debido a que los compuestos anteriores se encuentran formando parte de estructuras de determinados fármacos, se optó probar su actividad como acaricida.

DESARROLLO EXPERIMENTAL

Se colectaron 200 garrapatas *Rhipicephalus microplus* de ganado bovino de acuerdo a la norma (NOM-019-ZOO-1994), en la población de Rio Grande Oaxaca la cual se encuentra a 16° 00' 46'' de latitud Norte y 97° 26' 15'' longitud Oeste del meridiano de Greenwich, situado aproximadamente de 7-9 km del océano Pacífico, y a una mediana altura de 30 metros sobre el nivel del mar (msnm). Según (Álvarez, V. 2007) la

recolección de garrapatas se realizó por el método de recolección sobre el animal, evitando que los parásitos murieran al momento de ser retirados del huésped, la colecta se realizó por la mañana, en un tiempo promedio de dos horas, posteriormente los ectoparásitos fueron transportados durante 50 minutos de Rio Grande hacia la ciudad de Puerto Escondido al laboratorio de Química de la Universidad del Mar, cabe señalar que las garrapatas fueron transportadas a temperatura ambiente, en un recipiente de cuello grande cubierto por tela pañalina asegurada por una liga, con la finalidad de proporcionar suficiente oxígeno y evitar la muerte de las mismas. En el trabajo experimental; se realizaron grupos de cinco garrapatas, las cuales se encontraban en condiciones de vida aceptables después del traslado y fueron colocadas en cajas Petri previamente etiquetadas, posteriormente se aplicó con técnica de aspersión 1.5 ml de 1mg/L, 100 ug/L, 500ug/L, de catecol, orsinol y resorcinol por triplicado, empleando como control positivo el Asuntol liquido a una concentración de 1:1000 en agua destilada y como control negativo Agua destilada.

Concentración	Catecol	Resorcinol	Orsinol	Asuntol	Agua
1 mg/L	1.5 ml	1.5 ml	1.5 ml	1.5 ml	1.5 ml
100ug/L	1.5 ml	1.5 ml	1.5 ml	[1:1000]	Destilada
500ug/L	1.5 ml	1.5 ml	1.5 ml		

Tabla 1. Volumen y concentraciones de los compuestos aplicados por cada tratamiento

Después de 6 horas de la aplicación, se empezaron a observar los efectos de los compuestos. Debido a que era un poco complicado distinguir si las garrapatas aún estaban vivas, se empleó un estereoscopio para verificar si realmente habían muerto. Se empleó el programa excel 2013 para el tratamiento de los datos, se realizó estadística descriptiva de la eficacia de los tres compuestos, se emplearon las fórmulas de (Álvarez V, et al, 2008) para calcular la eficacia de la mortalidad y la supervivencia. Donde gc indica el grupo control y gt corresponde al grupo tratado.

$$EM = \frac{(\% \text{ de supervivencia gc} - \% \text{ de supervivencia gt})}{\% \text{ supervivencia gc}} \times 100$$

$$= \frac{\text{garrapatas vivas}}{\text{total de garrapatas}} \times 100$$

$$\text{Supervivencia} = \frac{\text{garrapatas vivas}}{\text{total de garrapatas}} \times 100$$

RESULTADOS

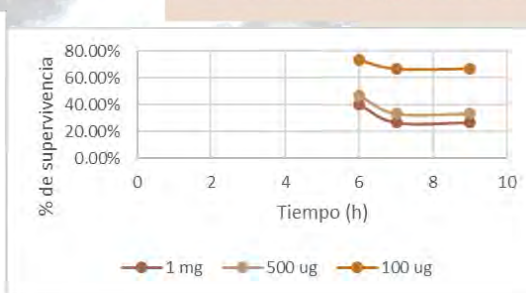
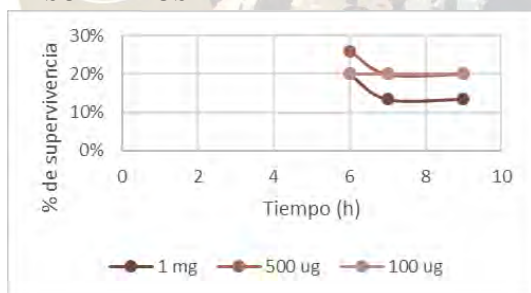


Figura 2. Relación entre la supervivencia al catecol a distintas dosis y diferente tiempo

Figura 3. Relación entre la supervivencia al resorcinol a distintas dosis y diferente tiempo.

A continuación, se presentan de manera gráfica la supervivencia de las garrapatas a cada uno de los tratamientos.

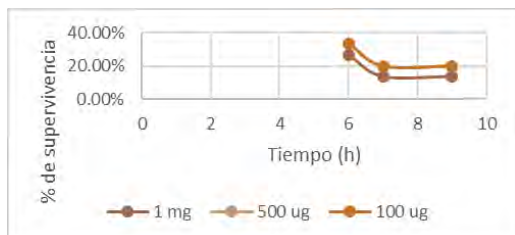


Figura 3. Relación entre la supervivencia al orsinol a distintas dosis y diferente tiempo

Figura 4: Relación entre la supervivencia al Asuntol a distintas dosis y diferente tiempo.

Como se puede observar, los tres compuestos iniciaron su actividad después de seis horas del tratamiento igual que el Asuntol, las garrapatas expuestas al catecol mostraron menor porcentaje (13.40%) de supervivencia a dosis de 1mg a las siete horas la cual se mantuvo hasta las nueve horas, a dosis de 100ug y 500ug las garrapatas tuvieron una supervivencia de 20% la cual permaneció igual hasta las nueve horas. El tratamiento con resorcinol a las siete horas mostró una menor supervivencia de 27% con 1 mg, la cual permaneció constante hasta las nueve horas, siendo las dosis de 500 μ g y 100 μ g las más altas en supervivencia con porcentajes de 33.40% y 66.60% respectivamente las cuales también se mantuvieron constante hasta las 9 horas. Finalmente las garrapatas sometidas a tratamiento con orsinol mostraron a las siete horas un porcentaje de supervivencia mínimo de 13.40% con 1 mg de compuesto y se mantuvo igual hasta las nueve horas, mientras que los tratamientos con 500 μ g y 100 μ g mostraron un 20% de supervivencia que se mantuvieron hasta las nueve horas posteriores a la administración. Sólo se pudo calcular la eficacia de mortalidad para el catecol a las seis horas de administración, donde la mayor fue de 0.25% con dosis de 1mg. Por otro lado, al momento de comparar el efecto de los compuestos fenólicos con nuestro control positivo (Asuntol) únicamente se pudo calcular la eficacia de mortalidad después de seis horas del tratamiento dado que a partir de las siete horas de aplicación del asuntol tiene una supervivencia del 0.00%, la cual indica que a este tiempo todos los ectoparásitos ya estaban muertos, motivo por el cual al realizar el cálculo de acuerdo a la fórmula antes indicada no es posible obtener la eficacia de la mortalidad en las horas igual y posteriores a siete, sin embargo la eficacia a seis horas para el catecol que se obtuvieron fueron de 25.00% con dosis de 1mg, 2.25% con 500 μ g y 25.00% con 100ug, para los compuestos resorcinol y orsinol a las seis horas la eficacia de mortalidad es igual o menor a cero, lo cual indica que no es significativo comparado con el nuestro control positivo.

CONCLUSIONES

Las garrapatas tratadas con catecol, orsinol y resorcinol tienen menor porcentaje de supervivencia a dosis de 1mg, sin embargo el efecto es muy lento.

Se cree que el aumento de la dosis podría disminuir el tiempo inicial de efecto y como resultado podríamos calcular la eficacia de mortalidad con mayor facilidad.

Al calcular la eficacia de mortalidad se podría comparar con una curva dosis respuesta.

Los compuestos probados tienen una baja actividad biológica ectoparasitaria, lo cual indica que la toxicidad de los compuestos es tolerable para las garrapatas y para los organismos y es por ello que éstos compuestos forman parte de estructuras de fármacos.

REFERENCIAS

1. Hernández, A. Fernando. (2005). El manejo integrado en el control de garrapatas. Manual de Ganadería Doble Propósito. Facultad de Ciencias Veterinarias, Universidad del Zulia Maracaibo, Venezuela. 384-391
2. Álvarez, C.V., Hernández, F.V., Hernández, G.J. (2005). Catálogo de garrapatas suaves (Acari: Argasidae) y duras (Acari: Ixodidae) de Costa Rica. Brenesia. 81-88.
3. Rosario, C. Rodrigo, Domínguez, G. Delia I, Rojas, R. Edmundo, Ortíz, E. Martín, Martínez, I. Francisco. (2009). Estrategia para el control de la garrapata *Boophilus microplus* y la mitigación de la resistencia a los pesticidas. Centro Nacional de investigación Disciplinaria de parasitología veterinaria. Folleto técnico No.6
4. *Rhipicephalus (Boophilus) microplus*. Garrapata del ganado del sur, garrapata del ganado bovino. The center for food security & public health. Iowa State University
5. Peñarrieta, J.M., Tejeda, L., Mollinedo, P., Vila, J.L., Bravo, J.A. (2014). Compuestos fenólicos y su presencia en alimentos. Revista boliviana de química. 31:68-81.
6. Rodríguez, V.R.I., Arieta, R.R.J., Pérez, C.L.C., Rosado, A.J.A., Ramírez, C.G.T., Basto, E.G., (2010). Uso de lactonas macrocíclicas para el control de la garrapata *Rhipicephalus (Boophilus) microplus* en el ganado bovino. Arch Med Vet. 42:115-123.
7. Norma oficial NOM-056-ZOO-1995. Especificaciones técnicas para las pruebas diagnósticas que realicen los laboratorios de pruebas aprobados en materia zoonosanitaria. Secretaría de Agricultura, Ganadería y Desarrollo Rural. Diario Oficial de la Federación, 22 de febrero de 1999.
8. <http://riogrande-oax.blogspot.mx/2009/05/descripcion-de-rio-grande.html>
9. www.ocdemexico.org.mx/Oaxaca/Rio-Grande-o-Piedra-Parada/
10. Álvarez, C Víctor, Bonilla, M Roberto. (2007). Adultos y ninfas de la garrapata *Amblyomma cajennense fabriciusi* (Acari: Ixodidae) en equinos y bovinos. Agronomía Costarricense 31(1): 61-69.
11. Álvarez, V., Loiza, J., Bonilla, R., Barrios, M. (2008). Control in vitro de garrapatas (*Boophilus microplus*; Acari: Ixodidae) mediante extractos vegetales. Revista de Biología Tropical. 56: 291-302.

EVALUACIÓN DEL EFECTO ANTIDEPRESIVO DE DERIVADOS INDÓLICOS EN RATONES SWISS WEBSTER

Minarda De la O Arciniega¹, Miguel Ángel Roldan Robles¹, Claudia Velázquez González¹, Maricruz Sánchez Zavala², Mirandeli Bautista Ávila¹, Myriam Meléndez Rodríguez², Oscar Rodolfo Suárez Castillo², Mariano Martínez Vázquez³.

¹Área Académica de Farmacia, ICsa, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo. Carretera Pachuca-Tilcuautla S/N, San Agustín Tlaxiaca, Hidalgo. ²Área Académica de Química, ICBI, UAEH, Carretera Pachuca-Tulancingo, km 4.5, Mineral de la Reforma, Hidalgo. ³Instituto de Química, UNAM, Ciudad Universitaria. Delegación Coyoacán, Ciudad de México. Correo: mina@uaeh.edu.mx

Resumen

Con la finalidad de contribuir en el desarrollo de sustancias con actividad antidepresiva, se evaluó el efecto antidepresivo de derivados indólicos en el modelo de suspensión de cola en ratones Swiss Webster. Los compuestos 6-bromo-1-carbometoxi-3-indolilmalonato de metilo (**3**) y 2,6-dibromo-1-carbometoxi-3-indolilmalonato de metilo (**4**), administrados en dosis de 20 mg/kg vía oral, demostraron efecto antidepresivo igual que fluoxetina (**5**), usado como fármaco de referencia, el cual fue significativo comparado con el derivado no bromado 1-carbometoxi-3-indolilmalonato de metilo (**2**) y el vehículo.

Introducción

De acuerdo con la Organización Mundial de la Salud, la depresión es un trastorno mental frecuente que se caracteriza por la presencia de tristeza, pérdida de interés o placer, falta de autoestima, trastornos del sueño o del apetito, sensación de cansancio y falta de concentración. Se calcula que afecta a 350 millones de personas en el mundo. En su forma más grave, puede conducir al suicidio. El tratamiento puede ser con medicamentos tales como los antidepresivos tricíclicos y los inhibidores selectivos de la recaptación de serotonina.¹ Sin embargo, aún existe la necesidad desarrollar fármacos antidepresivos más eficaces y seguros, debido a que los que se utilizan actualmente tienen efectos secundarios significativos y aproximadamente 30% de la población no responde a estos tratamientos.² Por lo cual, con la finalidad de contribuir en el desarrollo de sustancias con efecto antidepresivo, en este trabajo se realizó la evaluación preclínica de tres compuestos sintéticos derivados de indol.

Exposición

La serotonina (**1**) es un neurotransmisor que presenta el núcleo indólico en su estructura. Las acciones principales de la serotonina sobre el sistema nervioso residen en la modulación del sueño, la regulación del estado de ánimo y las emociones, entre las que figura principalmente la reversión de estados depresivos.² Basándose en la idea de que algunos derivados del indol comparten similitud estructural con los neurotransmisores y aminas endógenas como la serotonina se decidió evaluar los siguientes derivados indólicos: 1-carbometoxi-3-indolilmalonato de metilo (**2**), 6-bromo-1-carbometoxi-3-indolilmalonato de metilo (**3**) y 2,6-dibromo-1-carbometoxi-3-indolilmalonato de metilo (**4**), para determinar su posible efecto antidepresivo, usando como fármaco de referencia fluoxetina (**5**).

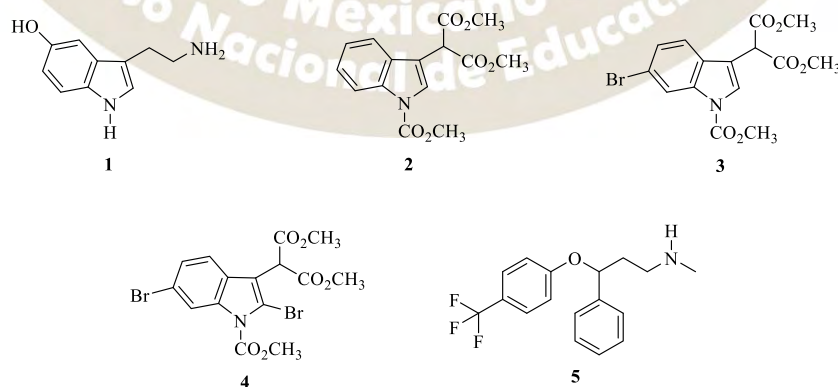


Figura 1. Fórmula de serotonina (**1**), derivados indólicos evaluados (**2**, **3** y **4**) y fluoxetina (**5**)

Discusión de resultados

La prueba de suspensión de la cola se ha convertido en uno de los modelos más utilizados para evaluar la actividad antidepresiva en ratones, desde su introducción hace más de 20 años.³ La prueba se basa en la inducción de un estado de depresión aguda por el hecho de que los animales son sometidos por un corto plazo, adquiriendo una postura inmóvil, por haber sido suspendidos por la cola. Varios medicamentos antidepresivos revierten la inmovilidad y promueven la ocurrencia de la conducta relacionada con el escape y la movilidad.⁴

En la figura 2 se indica el efecto antidepresivo de los derivados indólicos comparado con los grupos controles, donde se puede observar que el vehículo (solución de Tween 80 al 1%), presenta el mayor tiempo de inmovilidad de 123 ± 6 segundos, similar al compuesto número 2, que no presenta efecto antidepresivo porque muestra un tiempo de inmovilidad de 106 ± 10 segundos y no hay diferencia significativa con el vehículo. Por otro lado, los compuestos 3 y 4, presentaron un efecto antidepresivo considerable debido a que disminuyeron significativamente ($P < 0.001$) el tiempo de inmovilidad registrando 67 ± 8 s y 75 ± 2 s, respectivamente, comparado con respecto al vehículo y al compuesto 2, mostrando un efecto antidepresivo igual al fármaco de referencia fluoxetina con un registro de 66 ± 8 segundos.

Al analizar los resultados obtenidos se puede decir que los compuestos derivados indólicos 2, 3 y 4, a pesar de tener en su estructura el núcleo indólico como la serotonina, no presentaron la misma respuesta. La diferencia estructural entre estos compuestos es que los compuestos 3 y 4 tienen bromo en su estructura y sólo éstos presentaron un efecto antidepresivo significativo similar a fluoxetina, que es un antidepresivo halogenado inhibidor de la recaptura de serotonina,

Lo anterior pudiera indicar que en estos derivados indólicos activos, la presencia del bromo sería importante para que muestren la actividad antidepresiva. Este resultado pudo coincidir con lo descrito por Suthar y colaboradores, donde demostraron mediante un estudio de relación estructura actividad que la presencia de un átomo de bromo en derivados oxindólicos es crítico para la actividad antidepresiva.² Esto resulta interesante, ya que se demuestra el potencial efecto antidepresivo que presentan estos derivados indólicos bromados 3 y 4.

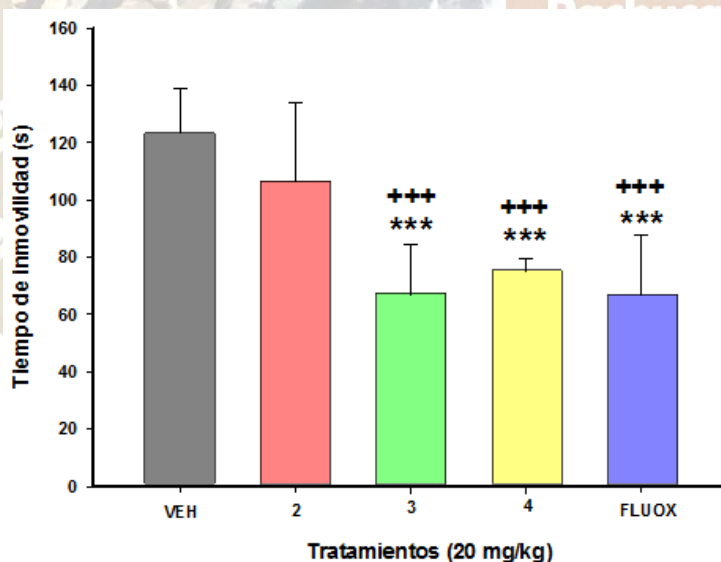


Figura 2. Efecto antidepresivo de derivados indólicos (2, 3 y 4) comparado con el grupo control vehículo (VEH) y fluoxetina (FLUOX) en dosis de 20 mg/kg, en el modelo de suspensión de cola. Las barras representan la media + EE del tiempo de inmovilidad en segundos, $n=7$. *** $P < 0.001$ vs VEH, +++ $P < 0.001$ vs 2. ANOVA de una vía, seguida de la prueba de Tukey realizado en SigmaPlot.

Materiales y Métodos

Animales de experimentación. Se usaron ratones Swiss Webster macho, con un peso de 30-35 g, n=7. El manejo de los animales se realizó de acuerdo con los lineamientos establecidos por Comité Interno Ético para el Cuidado y Uso de Animales de Laboratorio de la UAEH y siguiendo la Norma Oficial NOM-062-ZOO-1999, éstos permanecieron en condiciones adecuadas de humedad y temperatura dentro del bioterio de la UAEH, con un ciclo circadiano invertido de luz y oscuridad 12h/12h, con libre acceso a agua y alimento.

Sustancias químicas evaluadas. Los derivados indólicos: 1-carbometoxi-3-indolilmalonato de metilo (**2**), 6-bromo-1-carbometoxi-3-indolilmalonato de metilo (**3**) y 2,6-dibromo-1-carbometoxi-3-indolilmalonato de metilo (**4**), fueron sinterizados en el Área Académica de Química de la UAEH y fueron caracterizados por métodos espectroscópicos y espectrométricos.⁵ Se usó como fármaco de referencia fluoxetina y como vehículo una solución de Tween 80 (Sigma-Aldrich) al 1% en agua.

Evaluación farmacológica. Para evaluar el efecto antidepresivo se empleó el modelo de suspensión de cola propuesto por Steru y colaboradores. Los animales son sometidos a un estado de depresión aguda mediante suspensión de la cola. La duración total de la prueba es de 6 min y se registra el tiempo de inmovilidad. Todos los animales fueron distribuidos aleatoriamente n=7 y se administraron los tratamientos en dosis de 20 mg/kg vía oral media hora antes de realizar las pruebas. Los experimentos fueron filmados para realizar después un análisis más detallado.

Análisis Estadístico. Los resultados fueron evaluados en SigmaPlot versión 13 mediante la prueba de ANOVA y las comparaciones entre grupos mediante la prueba de Tukey. Se consideró significativo un p < 0.05.

Conclusiones

Los derivados indólicos bromados 6-bromo-1-carbometoxi-3-indolilmalonato de metilo (**3**) y 2,6-dibromo-1-carbometoxi-3-indolilmalonato de metilo (**4**), demostraron un potencial efecto antidepresivo igual al fármaco de referencia fluoxetina, lo que sugiere que la presencia de grupos halogenados sean importantes para dicho efecto, por lo cual, será necesario realizar estudios adicionales posteriormente.

Referencias

1. Organización Mundial de la Salud. La depresión. <<http://www.who.int/mediacentre/factsheets/fs369/es/>>. Fecha de consulta: 14 de junio de 2016.
2. Suthar SK, Bansal S, Alam M, Jaiswal V, Tiwari A, Chaudhary A. (2015) Design, synthesis, and biological evaluation of oxindole derivatives as antidepressive agents. *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, **25**: 5281–5285.
3. Steru L, Chermat R, Thierry B, Simon P. (1985). The tail suspension test: a new method for screening antidepressants in mice. *Psychopharmacology*; **85**(3): 367-370.
4. Cryan JF1, Mombereau C, Vassout A. (2005). The tail suspension test as a model for assessing antidepressant activity: review of pharmacological and genetic studies in mice. *Neurosci Biobehav Rev.*; **29** (4-5): 571-625.
5. Suárez-Castillo OR, Meléndez-Rodríguez M, Beiza-Granados L, Cano-Escudero IC, Morales-Ríos MS, Joseph-Nathan P. (2011). C-6 Regioselective bromination of methyl indolyl-3-acetate. *Nat. Prod. Commun.*, **6** (4):451-456.

BENCIMIDAZOLES ELECTRODEFICIENTES. SÍNTESIS Y EVALUACIÓN DE SU ACTIVIDAD ANTIMICOBACTERIANA

Earvin Reyes González, Jorge Luis Guarneros Hernández, Blanca Estela García Pérez,¹ Rogelio Jiménez Juárez¹

¹Departamentos de: Microbiología y Química Orgánica de la Escuela Nacional de Ciencias Biológicas del Instituto Politécnico Nacional, Prolongación de Carpio y Plan de Ayala s/n, Colonia Casco de Santo Tomás, Delegación Miguel Hidalgo C.P. 11340, Ciudad de México, México. rogeliojj@gmail.com

Resumen

La tuberculosis, actualmente, es la primera enfermedad infecciosa en humanos en todo el mundo, según el informe de 2015 de la OMS.¹ La inadecuada prescripción de los tratamientos y el escaso seguimiento de los mismos ha provocado que la bacteria *Mycobacterium tuberculosis*, haya mutado a cepas multidrogo-resistentes y extremadamente resistentes. Aunado a ello, los tratamientos actuales resultan complicados porque necesitan contener medicamentos de primera y segunda línea. La participación, presenta la contribución en el área de nuestro grupo de trabajo.

Introducción

La tuberculosis es la primer enfermedad infecciosa de la humanidad, según el informe de la Organización Mundial de la Salud (OMS) en 2015.¹ La bacteria *Mycobacterium tuberculosis* es la causante de la infección. En 2014 fue responsable de 1.5 millones de muertes, en comparación con el VIH causó solamente 1.2 millones.

México, según el informe de la Organización Panamericana de la Salud (OPS) de 2012,² contribuyó con 19,857 pacientes, de un total de 218 mil enfermos de tuberculosis en América Latina, que lo ubica en el tercer lugar, después de Brasil y Perú.

La quimioterapia para el tratamiento de la enfermedad se basa en:³ medicamentos de primera línea, como estreptomycin, isoniazida, rifampicina, etambutol y pirazinamida; y medicamentos de segunda línea, como etionamida, protionamida, teridizona, cicloserina y ácido *p*-aminosalicílico. Aunque estos son de comprobada eficacia, la tuberculosis se ha difundido por todo el mundo⁴ debido a los siguientes factores: i) escasa supervisión de los tratamientos prescritos a los pacientes, ii) negligencia de parte de la OMS en la supervisión y seguimiento de la enfermedad, iii) suspensión de los tratamientos prescritos por parte de los pacientes debido a los efectos secundarios y/o al largo tiempo de los mismos (seis meses en promedio), iv) potencialización de co-infección con VIH y con pacientes metabólicos (diabéticos), v) largos tiempos en la detección y diagnóstico de la enfermedad.

Como consecuencia de lo anterior, han aparecido cepas multidrogo-resistentes (MDR-*Mtb*) y extremadamente resistentes (XDR-*Mtb*), cuyo control implica tratamientos muy complejos.^{5,6}

En la actualidad, se han reportado nuevas estructuras con actividad antimicobacteriana.^{7,8} Entre ellas el sistema bencimidazol, el cual es conocido en química medicinal como farmacóforo de compuestos con actividad biológica diversa.⁹

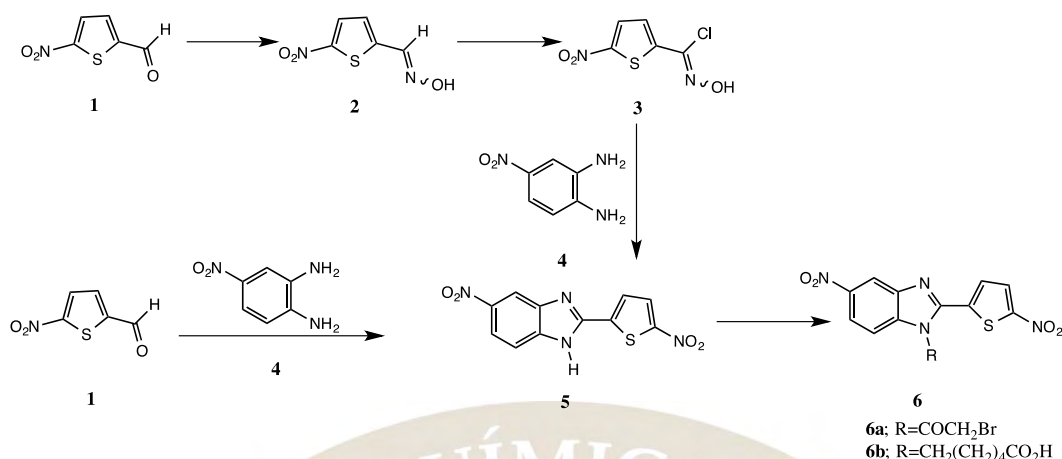
Por lo antes dicho, es urgente el diseño y síntesis de nuevos compuestos orgánicos con similar o mayor actividad antimicobacteriana y una menor citotoxicidad, respecto a los fármacos comerciales empleados en el tratamiento de la tuberculosis, para mejorar la calidad de vida de los pacientes.

El trabajo presenta los resultados sobre la síntesis de bencimidazoles electrodeficientes y su evaluación contra la cepa de referencia H37Rv de *Mycobacterium tuberculosis* y *Mycobacterium abscessus*.

Discusión de resultados

- Síntesis de bencimidazoles electrodeficientes

Los bencimidazoles fueron preparados como se muestra en el Esquema 1



Esquema 1. Síntesis de benzimidazoles electrodeficientes **5** y **6** bajo condiciones suaves de reacción.

El benzimidazol **5** fue obtenido por dos rutas de síntesis, como se muestra en el Esquema 1, con el propósito de evaluar la eficiencia de ambas. Así mismo, el benzimidazol trisustituido **6** fue preparado mediante N-alkilación o N-acylación de **5**, según el caso, usado el halogenuro de alquilo o acilo, respectivamente.

A continuación se describen los resultados de **5**:

2-(5'-nitrothien-2'-il)-5(6)-nitrobenzimidazol **5**. Un equivalente de **4**, 1.2 equivalente de **1** y bentonita activada en acetonitrilo fue agitado 24 h a t.a. Después del trabajo usual de la mezcla de reacción, se obtuvo **5** como un sólido amorfo rojo en 97 % de rendimiento y pf de 146 °C (descompone). IR (ATR) $\bar{\nu}$: 3432, 3316 (NH), 1523, 1276 (NO₂) cm⁻¹. RMN ¹H δ : 9.13 (s, 1H, NH), 8.17 (d, 1H, J=5 Hz, H₄'), 8.14 (d, 1H, J=5 Hz, H₅'), 7.97 (dd, 1H, J=5 Hz, H₆'), 7.79 (d, 1H, J=5, H₄), 6.89 (d, 1H, J=10, H₇). EM (alta resolución) m/z: Masa experimental exacta 289.0078; masa calculada exacta 289.0026.

Microbio-ensayo fluorométrico Alamar-Azul

Para determinar la actividad antimicrobacteriana del compuesto **5** y **6** se utilizó el microensayo fluorométrico Alamar Azul y las cepas: *Mycobacterium tuberculosis* H37Rv y *Mycobacterium abscessus*. Las micobacterias viables y metabólicamente activas van a generar un microambiente que proporciona las condiciones necesarias para la reducción del alamar azul con el correspondiente cambio de color; en tanto que las micobacterias no viables o metabólicamente inactivas, en el caso de que sean susceptibles a los compuestos, no permitirán la reducción del alamar azul y por tanto no se desarrollará un cambio en la coloración del mismo.¹⁰

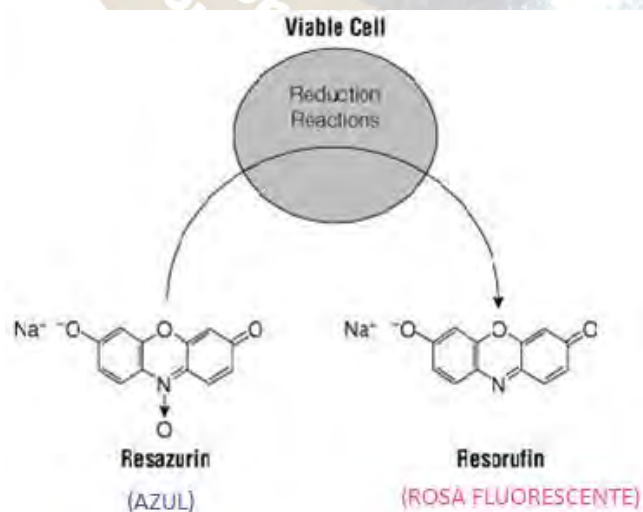


Figura 1. Conversión de rezasurina a resofurina por células viables.

La lectura de la placa se realizó tanto de forma visual como fluorométricamente. Visualmente se considera la concentración mínima inhibitoria (CMI) a aquella concentración que corresponde al último pozo que permaneció de color azul con una intensidad de color menor o igual a la obtenida en el control de 10% de crecimiento.

Para la determinación fluorométrica se utilizó un fluorómetro (Thermo Scientific™ Fluoroskan Ascent FL Microplate Luminometer), utilizando una longitud de onda de 544 a 590 nm, y la CMI en este caso se obtienen en el último pozo en el cual se da el mayor cambio de absorbancia y este resultado es igual o menor al control de 10% de crecimiento.

El bencimidazol **5** mostró una concentración mínima inhibitoria (CMI) para *Mycobacterium abscessus* de 6.125 µg/mL y para *Mycobacterium tuberculosis* H37Rv la CMI fue de 12.25µg/mL.

El trabajo en el congreso presentará los resultados completos sobre la síntesis de bencimidazoles electrodeficiente y los resultados sobre la evaluación antimicobacteriana en *Mycobacterium tuberculosis* H37Rv y *Mycobacterium abscessus*.

Conclusiones

Se sintetizó 2-(5'-nitrotien-2'-il)-5(6)-nitrobencimidazol mediante dos protocolos y resultó más eficiente la síntesis en un solo paso.

El bencimidazol sintetizado fue caracterizado por espectroscopía de infrarrojo (FT-IR), de resonancia magnética nuclear de protones (RMN ¹H) y de carbono trece (RMN ¹³C) y espectrometría de masas de alta resolución (HR-MS).

Se evaluó la actividad antimicobacteriana de 2-(5'-nitrotien-2'-il)-5(6)-nitrobencimidazol y se obtuvo una CMI de 6.125 µg/mL para *Mycobacterium abscessus* y de 12.25µg/mL para de *Mycobacterium tuberculosis* H37Rv.

Agradecimientos

Los autores agradecen al Instituto Politécnico Nacional por el apoyo económico recibido SIP 20160172 y al Dr. Daniel Arrieta Báez del Centro de Nanociencias y Micro y Nano Teconología del IPN por su apoyo en espectrometría de masas de alta resolución.

Referencias

- 1 WHO (2015). *Global Tuberculosis Report*. Francia: WHO Press. <http://www.who.int/mediacentre/factsheets/fs104/en/>
- 2 OPS (2012). Misión de Evaluación Externa del Programa de Control de Tuberculosis: OPS México.
- 3 Coll P. Fármacos con actividad frente a *Mycobacterium tuberculosis*; *Enfermedades Infecciosas y Microbiología Clínica* **2009**, 27(8), 474-480.
- 4 A. Zumia, P. Mwaba, S. B. Squire, and J. M. Grange. The tuberculosis pandemic – Which way now? *Journal of Infection* **1999**, 38, 74-79.
- 5 Garcia-Prats A.J., Rose P.C., Hesseling A.C., Schaaf H.S. Linezolid for the treatment of drug-resistant tuberculosis in children: A review a recommendations. *Tuberculosis* **2014**, 94, 93-104.
- 6 Pino A.P.P., Gassiot N.C., Rodríguez V.J.C, Páez P.I., Barreto P.J., González-Piñera J.G. Tratamiento de la tuberculosis resistente a múltiples drogas. *Acta Medica* **1998**, 8(1), 110-117.
- 7 Brown J.R., North E.J., Hurdle J.G., Morisseau C., Scarborough J.S., Sun D., Korduláková J., Scherman M.S., Jones V., Grzegorzewicz A., Crew R.M., Jackson M., McNeil M.R., and Lee R.E. The structure-activity relationship of urea derivatives as anti-tuberculosis agents. *Bioorganic & Medicinal Chemistry* **2011**, 19, 5585-5595.
- 8 Salvakumar N., Rajulu G.G., Reddy K.C.S., Chary C., Kumar P.K., Madhavi T., Praveena K., Reddy K.H.P., Takhi M., Mallick A., Amamath P.V.S., Kandepu S., and Iqbal J. Synthesis, SAR, and antibacterial activity of novel oxazolidinone analogues possessing urea functionality. *Bioorganic & Medicinal Chemistry* **2008**, 18, 856-860.
- 9 Gaba M., Singh S., and Mohan Ch. Benzimidazole: An emerging scaffold for analgesic and anti-inflammatory agents. *European Journal of Medicinal Chemistry* **2014**, 76, 494-505.
- 10 Collins L., Franzblau S.G. Microplate alamar blue assay versus BACTEC 460 system for high-throughput screening of compounds against *Mycobacterium tuberculosis* and *Mycobacterium avium*. *Antimicrob Agents Chemother* **1997**, 41(5), 1004-1009.

ESTUDIO DE LOS NIVELES DE HEMOGLOBINA EN ESTUDIANTES DE NUEVO INGRESO A LA LICENCIATURA EN QUÍMICA DE LA UJAT.

José Antonio Ramírez Guzmán¹, Laura Fabiola Estrada Andrade¹, Blanca Estela Trejo Sánchez¹, Anais del Carmen Estrada Tosca¹,

División Académica de Ciencias Básicas. Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. Km 1.5 carretera Cunduacán Jalpa de Méndez, Cunduacán, Tabasco, Código postal 86690. México. Email: jrguzmanantonio684@gmail.com; laura.estrada@ujat.mx. Teléfono: +52 (01) 914 3360928

RESUMEN

Se llevó a cabo un análisis cuantitativo en 96 estudiantes de nuevo ingreso a la Lic. En Química de la UJAT en edades comprendidas entre 18 y 26 años de edad. Los resultados denotaron valores normales de HGB g/dL en el 94.7% de las muestras analizadas, existiendo una ligera variación del 5.21% para el caso del sexo femenino, de acuerdo a los valores de referencia establecidos por OMS. Concluyendo que los estudiantes de nuevo ingreso a la licenciatura en Química, poseen buen estado de salud, sin posibles rasgos de anemia o glicemia en sangre.

INTRODUCCIÓN

La hemoglobina es una proteína presente en los glóbulos rojos que transporta el oxígeno a los órganos de su cuerpo y los tejidos y transporta el dióxido de carbono de los órganos y tejidos de nuevo a los pulmones. Es la razón de que los glóbulos rojos de la sangre sean de color rojo, aunque la sangre rica en oxígeno es notablemente más brillante que la sangre empobrecida que vuelve al corazón y los pulmones. La hemoglobina se produce en la médula ósea. Si una prueba de hemoglobina revela que el nivel de hemoglobina es menor a lo normal, significa que tiene un bajo recuento de glóbulos rojos (anemia). Un conteo bajo de hemoglobina generalmente se define como menos de 13,5 gramos de hemoglobina por decilitro (135 gramos por litro) de sangre para los hombres y menos de 12 gramos por decilitro (120 gramos por litro) para las mujeres [3].

La anemia es un trastorno en el cual el número de eritrocitos (y, por consiguiente, la capacidad de transporte de oxígeno de la sangre) es insuficiente para satisfacer las necesidades del organismo. Las necesidades fisiológicas específicas varían en función de la edad, el sexo, la altitud sobre el nivel del mar a la que vive la persona, el tabaquismo y las diferentes etapas del embarazo, se cree que, en conjunto, la carencia de hierro es la causa más común de anemia, pero pueden causarla otras carencias nutricionales (entre ellas, las de folato, vitamina B12 y vitamina A), la inflamación aguda y crónica, las parasitosis y las enfermedades hereditarias o adquiridas que afectan a la síntesis de hemoglobina y a la producción o la supervivencia de los eritrocitos. La concentración de hemoglobina por sí sola no puede utilizarse para diagnosticar la carencia de hierro (también llamada ferropenia). Sin embargo, debe medirse, aunque no todas las anemias estén causadas por ferropenia [1]. La prevalencia de la anemia es un indicador sanitario importante y, cuando se utiliza con otras determinaciones de la situación nutricional con respecto al hierro, la concentración de hemoglobina puede proporcionar información sobre la intensidad de la ferropenia [5].

Si una prueba de hemoglobina muestra un nivel más alto de lo normal, hay varias causas posibles, como la policitemia vera, vivir en una altitud elevada, el tabaquismo, la deshidratación, las quemaduras y vómitos excesivos. Por lo general, un nivel alto de hemoglobina se define como más de 17.5 g/dL de sangre para los hombres y 15,5 g / dL para las mujeres [5]. La hemoglobina es una de las variables de mayor importancia dentro de la biometría hemática, se mide en gramos por decilitro (g/dL), lo que representa la cantidad de esta proteína por unidad de volumen. Sus cifras normales o de referencia son variables, y dependen de la edad, sexo, raza, altitud sobre el nivel del mar (snm) del lugar de residencia, ocupación, entre otras variables [4]. Existen algunos autores, pocos de hechos, que definen los parámetros normales de hemoglobina sanguínea en seres humanos. La organización Mundial de la Salud (OMS) consideran como anemia, cifras de hemoglobina <13 g/dL en masculino y <12 g/dL en femeninos, en presencia de signos y síntomas de esta enfermedad (astenia, adinamia, palidez de piel y tegumentos, etc. [2]. Cabe destacar que otros autores concuerdan con estos parámetros de referencia considerando niveles de óptimos de hemoglobina sanguínea 12-14 g/dL en femenino y 13-15 g/dL en masculinos. no obstante, los parámetros citados aun cuando

marcan diferencia entre los sexos, son muy generales, pues no hacen distinción entre edades, razas, altitud snm y otras variables que influyen sobre la concentración de la hemoglobina en la sangre [4].

Tabla 1. Concentraciones de hemoglobina para diagnosticar anemia al nivel del mar (g/dL) (OMS) [2].

Población	Sin anemia	leve	Moderada	Grave
Mujeres no embarazadas (de 15 años o mayores)	12.0 o superior	11.0-11.9	8.0-10.9	Menos de 8.0
Varones (15 años o mayores)	14.0 o superior	10.0-12.9	8.0-10.9	Menos de 8.0
		anemia	anemia	anemia

Objetivo

Efectuar un estudio del nivel de hemoglobina (HGB g/dL) en estudiantes de nuevo ingreso al ciclo 2015 (2) y 2016 (1) a la licenciatura en Química en la División Académica de Ciencias Básicas de la Universidad Juárez Autónoma de Tabasco.

Materiales y Métodos

Se llevó a cabo un estudio cuantitativo en estudiantes de nuevo ingreso a la Lic. En Química de la UJAT. Las muestras se fueron recepcionadas y trabajadas en el Laboratorio de Análisis Clínicos de la División Académica de Ciencias Básicas. La población total de alumnos es de 96 estudiantes, con edades comprendidas entre los 18 y 31 años de ambos sexos. La toma de muestras se llevó a cabo sin condiciones de ayuno. Las muestras sanguíneas previamente eparinizadas (13 µL) y acondicionadas ambientales (25°C), fueron analizadas en un equipo marca MINDRAY BC-3000 PLUS. Finalmente los datos de los resultados obtenidos fueron procesados mediante software estadístico SRSS versión 15.

Resultados

Se analizaron 96 estudiantes de nuevo ingreso de la licenciatura en Química de la DACB de la UJAT. Los resultados en general denotan ser negativos con una ligera variabilidad de los niveles de HGB g/dL en mujeres con 5.21% y el 94.79% restante entre hombres y mujeres está dentro de los valores permisibles. En la tabla No. 2 se pueden observar los resultados obtenidos de HGB g/dL de las 96 muestras analizadas, mismas que son comparadas con los valores de referencias establecidos por OMS.

Tabla No. 2 Valores obtenidos del nivel de HGB g/dL en estudiantes de la Lic. En Química de la UJAT

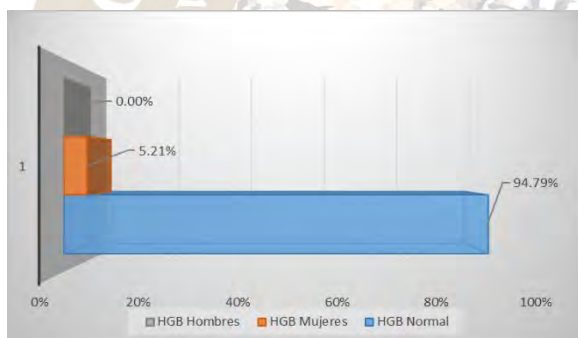
No. de Estudiantes	Edad	Sexo		Niveles de HGB g/dL (M)	Niveles de HGB g/dL (F)
		M	F		
64	18	24	40	15.4	13
20	19	11	9	15.4	12.3
5	20	0	5	—	12.54
3	21	2	1	15.3	12.1
1	22	1	0	15.6	--
1	25	0	1	—	13.6
1	26	1	0	15.2	--
1	31	1	0	16.2	--

La tabla No. 3 muestra los valores con índices anormales de hemoglobina en el sexo femenino (F) con una variación de 11.3 g/dL, nivel ligeramente bajo al reportado con el valor de referencia asignado para el sexo femenino 12 g/dL a 6 g/dL. Los valores reportados para el sexo masculino (M) es de 15.43 g/dL el cual se encuentra dentro de los rangos asignados (14 g/dL a 18 g/dL).

Tabla No. 3 Estudiantes de sexo Femenino con índices de HGB g/dL inferiores.

No. de Estudiantes	Edad (Años)	Sexo	Nivel de HGB g/dL
1	18	F	11.8
1	18	F	11.6
1	19	F	10.8
1	19	F	10.5
1	20	F	11.8

Los valores obtenidos para el sexo femenino se consideran anemia leve, el en que diversos factores pueden influir en esos valores obtenidos. Estos valores representa el 5.21% de una población de 96 estudiantes en el que el 58.33% son del sexo femenino y el 41.66% son del sexo masculino. El porcentaje global de los estudiantes analizados, denota que 94.79% se encuentran en niveles de HGB g/dL normales para ambos sexos, siendo el 5.21% el que represente al sexo femenino con niveles de HGB, con una ligera variación inferior a los rangos apropiados de la cantidad de hemoglobina en mujeres (12.0 a 16 g/dL), tal como se muestra en la gráfica No. 1



Gráfica No. 1 Índices de estudiantes analizados en función a los parámetros cuantificados

CONCLUSIÓN

La presencia de la hemoproteína en la sangre es de suma importancia ya que gracias a su presencia en el sistema circulatorio facilita la distribución de oxígeno en los órganos y tejidos, de igual manera participa en la regulación de pH de la sangre, la

baja cantidad u alta cantidad de hemoglobina en la sangre puede ser un indicador de algún padecimiento somático como lo puede ser anemia hemolítica, enfermedad renal, nutrición deficiente, bajo nivel de hierro, defectos congénitos del corazón, EPOC, fibrosis pulmonar, etc. El análisis de HGB en los estudiantes de la Lic. En Química de la UJAT presentaron ligeras variaciones en el sexo femenino, esto posiblemente a los procesos de maduración sexual. Por tal motivo, es necesario continuar con las investigaciones para tener una plataforma en el sustento de programas de intervención para prevenir el desarrollo de enfermedades en los jóvenes estudiantes.

BIBLIOGRAFIA

- [1] Freire WB. (1998). La anemia por deficiencia de hierro: estrategias de la OPS/OMS para combatirla. Salud pública, 40 (2):199-205
- [2] Organización Mundial de la Salud. Concentraciones de hemoglobina para diagnosticar la anemia y evaluar su gravedad. Ginebra, Organización Mundial de la Salud, 2011 (WHO/NMH/NHD/MNM/11.1) (http://www.who.int/vmnis/indicators/haemoglob_in_es.pdf, consultado el: 06 de marzo de 2016).
- [3] Ruiz GJ. (2004). Fundamentos de Hematología. 3a Ed. Editorial Panamericana. México D.F. pp.45
- [4] Secretaría de Salud. Norma Oficial Mexicana NOM-003- SSA2-1993 "Para la disposición de sangre humana y sus componentes con fines terapéuticos". México D.F., México. Diario Oficial de la Federación. 1994.
- [5] Vaupel P, Mayer A, Hockel M. (2006). Impact of hemoglobin levels on tumor oxygenation: the higher, the better? Strahlenther Onkol, 18 (2):63-71.

EFFECTO DE LA ACTIVIDAD ANTIFÚNGICA DEL CATECOL, ORCINOL Y RESORCINOL SOBRE *COLLETOTRICHUM GLOEOSPORIOIDES*

Laura Itzel Contreras-García¹, Francisco Gumaro Ruíz Ruíz², Julieta Karina Cruz Vásquez², Juan Saulo González González¹, Margarita Bernabé Pineda¹.

1 Instituto de Farmacobiología. Universidad de la Cañada. sherunca@gmail.com

2 Instituto de Genética. Universidad del Mar. Campus Puerto Escondido.

Los polifenoles poseen en su estructura grupos OH que pueden actuar como donadores hidrógenos para la formación de puentes de hidrógeno, esta característica los convierte en potenciales agentes cocrystalizantes en la industria farmacéutica. El catecol, resorcinol y orcinol son compuestos químicos fenólicos, que tienen una actividad biológica importante, estos compuestos fueron aplicados a *Colletotrichum Gloeosporioides* determinándose que los tres compuestos presentan una actividad antifúngica.

INTRODUCCIÓN

Los polifenoles poseen en su estructura grupos OH que pueden actuar como donadores hidrógenos para la formación de puentes de hidrógeno. Esta característica los convierte en potenciales agentes cocrystalizantes. Esta capacidad ha sido explotada para la formación de cocrystalos farmacéuticos (Saucedo-Balderas et al., 2014). Sin embargo, este tipo de compuestos también se conoce que presentan propiedades como la actividad antibacteriana, la cual está determinada por la estructura que poseen, y el número de grupos hidroxilo (OH) parecen estar relacionados directamente en la toxicidad frente a microorganismos, de forma que un aumento en la hidroxilación está ligado a una mayor toxicidad. El *Colletotrichum gloeosporioides* Penz, es el agente causal de una diversidad de daños y síntomas en diferentes frutas tropicales y subtropicales en México, y afecta diferentes órganos vegetales de la planta, así como en distintas etapas fenológicas del cultivo. En aguacate ocasiona pérdidas del 4 al 7% en postcosecha (Vidales, 1997) y un 20% de pérdidas en la producción (Rodríguez-lópez et al., 2009); en cítricos reduce el rendimiento hasta en 49% (Orozco-Santos, M, 1984) (Obradith O. 2007); en mango, las pérdidas fluctúan de 15 a 50% (Becerra-Leor, 1995) (Archana, Prabakar, & Raguchander, 2014); en moras de castilla, una incidencia promedio de 52,9% en los cultivos de la zona cafetalera (T, 2007); en hortalizas frescas ocasiona pérdidas que oscilan entre 5 y 100% (Arias, C. 1992); en lulo, las pérdidas son de 30 y 50% en su producción (O & Ciencias-bioquímica, 2007); en tomate de árbol las pérdidas van desde 10 a 25% (Erika, 2009); en guanábana ocasiona pérdidas hasta del 90% en huertos (Álvarez et al., 1998); en papaya el 40% (Elizabeth et al., 2004) (Phuong, T. 2010). En este trabajo se evaluó la actividad antifúngica del catecol, orcinol y resorcinol sobre *Colletotrichum Gloeosporioides* en medio acuso con pH de trabajo entre 7-8, a esas condiciones los tres compuestos predominan su estructuras protonadas.

DESARROLLO EXPERIMENTAL

Se analizó la actividad antifúngica de tres diferentes compuestos fenólicos para determinar la inhibición del crecimiento de *Colletotrichum gloeosporioides* en medio de cultivo papa dextrosa agar (PDA). El medio PDA fue suplementado a diferentes concentraciones de catecol, orcinol y resorcinol. En el estudio se realizó en cepas (sin identificar) que fueron proporcionadas por la UMAR campus Puerto Escondido, 27 aislados fueron evaluados en función de su tasa de crecimiento en medio papa dextrosa agar (PDA), utilizando solamente tres morfotipos pertenecientes a *Colletotrichum gloeosporioides* debidamente identificados mediante microscopía y técnicas de biología molecular con iniciadores específicos. Para realizar la evaluación in vitro de la actividad antifúngica, fueron inoculados por triplicado en medio PDA suplementado con diferentes concentraciones de cada compuesto fenólico que fueron: 200 partes por millón (ppm), 400 ppm y 600 ppm e incubadas a 27°C para cada aislamiento identificado. El efecto de inhibición realizado por cada concentración fue monitoreado cada 24 h durante quince días consecutivos

RESULTADOS

En total fueron 36 cajas que se encontraron en observación a una temperatura ambiente (27°C) las cuales se estuvieron revisando cada 24 h hasta que los controles positivos crecieron en su totalidad. (Tabla 1) El registro del avance de la actividad de los compuestos en estudios sobre crecimiento de la cepa se realiza mediante la medición de las dimensiones de crecimiento se realiza como se muestra en la figura 1.



Figura 1. Medición de dimensiones de crecimiento del *Colletotrichum Gloeosporioides*

Como se muestra en la figura 1, se realizaron dos líneas una en plano horizontal y otra en plano vertical con el fin de saber con precisión la dimensión de crecimiento. Ya que como muchos investigadores se sabe que algunos hongos tienen la característica de crecimiento desproporcionado; es decir; el crecimiento de los hongos es más frecuente de un solo plano, los datos obtenidos con cada uno de los tres compuestos así como también fue evaluada la actividad antifúngica a diferentes concentraciones.

Tabla 1. Registro del crecimiento de *Colletotrichum Gloeosporioides* con la actividad antifúngica de los compuestos fenólicos con la administración de diferentes concentraciones de cada uno de ellos.

Concentración [ppm]	Dimensión [cm x cm]		Compuesto
	96 hr	15 días	
200	-	1.3 x 1.1	Catecol
400	-	-	
600	-	-	
Control positivo	2 x 2	6.5 x 6.5	
200	1.3 x 1.1	3.3 x 3.1	Resorcinol
400	1 x 1	1.5 x 1.5	
600	-	-	
Control positivo	2 x 2.5	6.6 x 7	
200	1 x 1	1.8 x 1.7	Orcinol
400	-	-	
600	-	-	
Control positivo	2 x 2	7.2 x 7.5	

De los tres compuestos fenólicos que fueron experimentados el resorcinol presentó menos actividad antifúngica; es decir; presentó un incremento menor en el crecimiento del hongo en 200 y 400 ppm a comparación de los otros dos compuestos a la misma concentración; si comparamos los tres compuestos fenólicos a nuestro parecer los que presentan mayor actividad antifúngica son el catecol y orcinol debido a que estos durante la experimentación se observó que su crecimiento fue entre un 40-60 % de eficiencia. Cabe mencionar que los tres compuestos en 600 ppm presentaron inhibición de la actividad antifúngica de un 100 % con respecto a *Colletotrichum gloeosporioides*

CONCLUSIONES

Se determinó que los tres compuestos presentan actividad inhibitoria para cada uno de los patógenos identificados como *Colletotrichum gloeosporioides*

REFERENCIAS

Saucedo-Balderas, M. M., Zúñiga-Lemus, O., Ortegón-Reyna, D., & González-González, J. S. (2014). Los cocrystal farmacéuticos: conceptos generales. *Anales de la Real Academia Nacional de Farmacia* 80, 265-273

Rodríguez-lópez, Manuel, J. Genómica, C. D. B., Mendoza (2009). La Infección de *Colletotrichum gloeosporioides* Penz en Aguacatero. *Aspectos Bioquímicos y Genéticos*, 53-63.

Orozco-Santos, M. (1984). Estimación del daño causado por la caída de fruto pequeño y su control químico en naranja Valencia. En: XI Congreso Nacional de la Sociedad Mexicana de Fitopatología. San Luis Potosí, San Luis Potosí, México. p.64.

Orozco M.(2006). Patogenicidad, variabilidad morfológica y genética de *Colletotrichum acutatum* simmonds de cítricos en México. Tesis de Doctorado, Universidad de Colima Universidad de Colima, México.

Becerra-Leor, E.N. (1995) . Enfermedades del cultivo de mango y Producción de Mango en México. Noriega editores. México. 84-86 p.

Archana, S., Prabakar, K., & Raguchander, T. (2014). Virulence Variation of *Colletotrichum gloeosporioides* and Evaluation of Varietal Susceptibility against Mango Anthracnose. Trends in biosciences 7(3), 415–421.

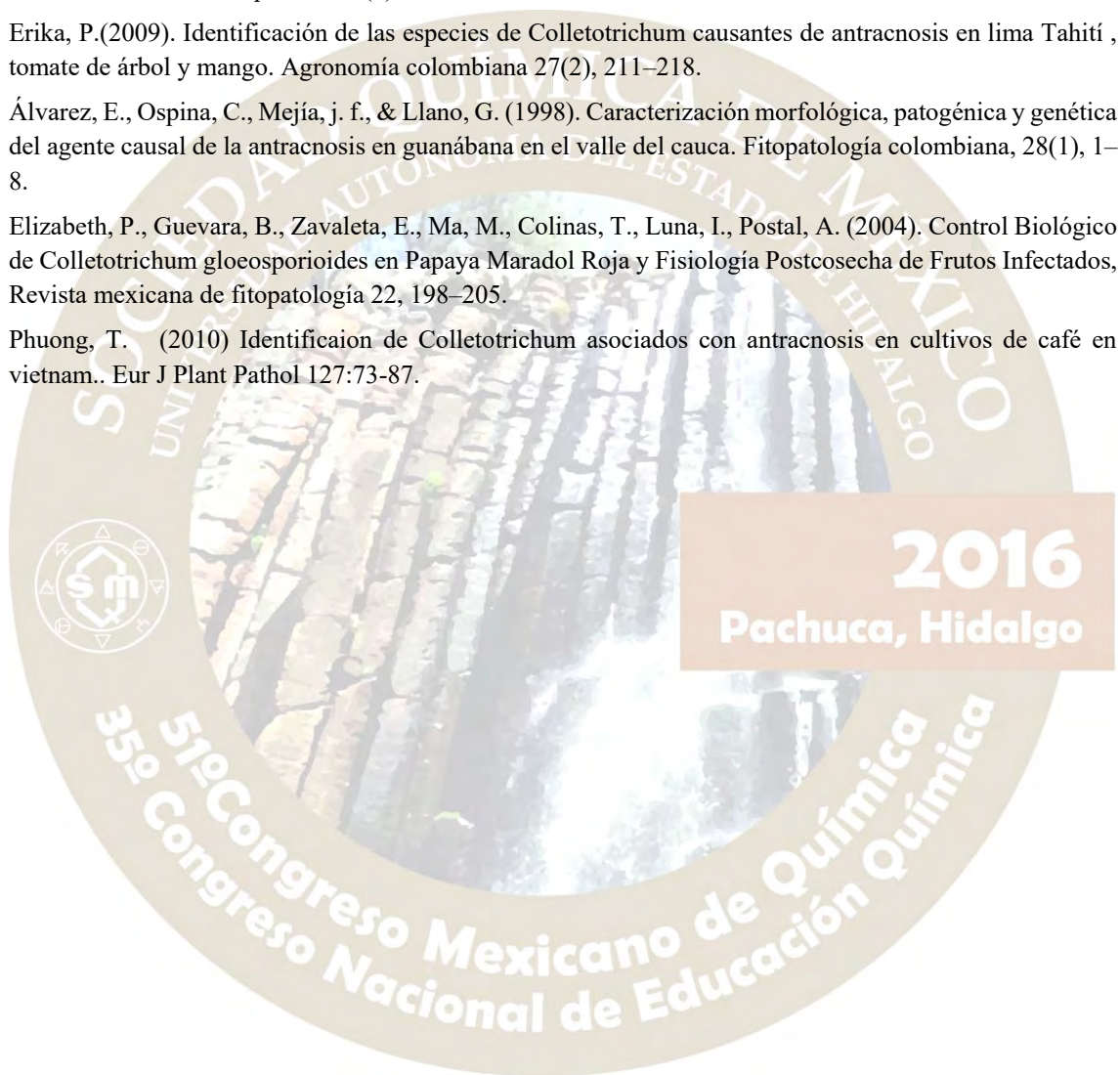
Obraith O., M. S. (2007). Inducción de polifenoles en frutas de lulo infectados con *Colletotrichum acutatum*, Ciencias bioquímica 12(1), 41–54.

Erika, P.(2009). Identificación de las especies de *Colletotrichum* causantes de antracnosis en lima Tahití , tomate de árbol y mango. Agronomía colombiana 27(2), 211–218.

Álvarez, E., Ospina, C., Mejía, j. f., & Llano, G. (1998). Caracterización morfológica, patogénica y genética del agente causal de la antracnosis en guanábana en el valle del cauca. Fitopatología colombiana, 28(1), 1–8.

Elizabeth, P., Guevara, B., Zavaleta, E., Ma, M., Colinas, T., Luna, I., Postal, A. (2004). Control Biológico de *Colletotrichum gloeosporioides* en Papaya Maradol Roja y Fisiología Postcosecha de Frutos Infectados, Revista mexicana de fitopatología 22, 198–205.

Phuong, T. (2010) Identificación de *Colletotrichum* asociados con antracnosis en cultivos de café en vietnam.. Eur J Plant Pathol 127:73-87.



SÍNTESIS DE DERIVADOS DE 2H-INDAZOL Y SU EVALUACIÓN COMO ANTIPARASITARIOS

Miguel Cortés Gines¹, Karen Rodríguez Villar¹, Julia Jimena Falcón Gerónimo¹, Zeltzin Custodio Galván¹, Lilián Yépez Mulia²,
Olivia Soria Arteché¹, Jaime Pérez Villanueva¹.

¹Departamento de Sistemas Biológicos, División de Ciencias Biológicas y de la Salud, Universidad Autónoma Metropolitana Unidad Xochimilco (UAM-X), México DF 04960, México.

²Unidad de Investigación Médica en Enfermedades Infecciosas y Parasitarias, Instituto Mexicano del Seguro Social (IMSS), México DF 06720, México.

E- mail: cortesginesmiguel@gmail.com, jpvillanueva@correo.xoc.uam.mx

Resumen

En el presente trabajo se reporta la síntesis y actividad antiprotozoaria de nueve derivados de 2H-indazol. Se puede destacar que todos los compuestos presentan actividad en el rango nanomolar contra *Giardia intestinalis*, *Trichomonas vaginalis* y *Entamoeba histolytica*. Además, se observa que la mayoría de los compuestos evaluados presentan mayor actividad que el metronidazol, fármaco de elección para el tratamiento de infecciones por estos protozoarios.

Introducción

Las enfermedades parasitarias representan una amenaza creciente para la salud pública a nivel mundial. En el último siglo fueron descubiertos y sintetizados varios de los agentes quimioterapéuticos más utilizados alrededor del mundo, sin embargo, los microorganismos han desarrollado resistencia a los fármacos de primera elección, lo que dificulta su tratamiento y eleva considerablemente los costos de atención sanitaria. Según datos de la Organización Mundial de la Salud, las enfermedades infecciosas están catalogadas entre las primeras causas de muerte en el mundo.^{1,2}

Debido a que la industria farmacéutica ha enfocado sus esfuerzos y recursos hacia el desarrollo de fármacos para enfermedades crónicas como la diabetes y la hipertensión, las enfermedades parasitarias forman parte de las denominadas enfermedades olvidadas o desatendidas, y pocos son los esfuerzos que se realizan en la búsqueda de nuevos antiparasitarios.

El indazol es un núcleo que pertenece a un grupo de heterociclos, denominados estructuras privilegiadas, que son muy relevantes en el diseño de nuevos compuestos activos. Recientemente se reportó la actividad *in vitro* de indazol y algunos derivados indazólicos contra los protozoarios *E. histolytica* y *T. vaginalis*. Estos hallazgos nos han inspirado para trabajar en la búsqueda de nuevos antiprotozoarios, mediante la síntesis y evaluación de nuevos derivados de indazol. Los resultados obtenidos nos han permitido conocer algunas características estructurales que este núcleo debe tener para presentar actividad antiprotozoaria, sin embargo es importante sintetizar nuevos derivados para contar con compuestos más potentes y con mejores propiedades.^{2,3}

Métodos

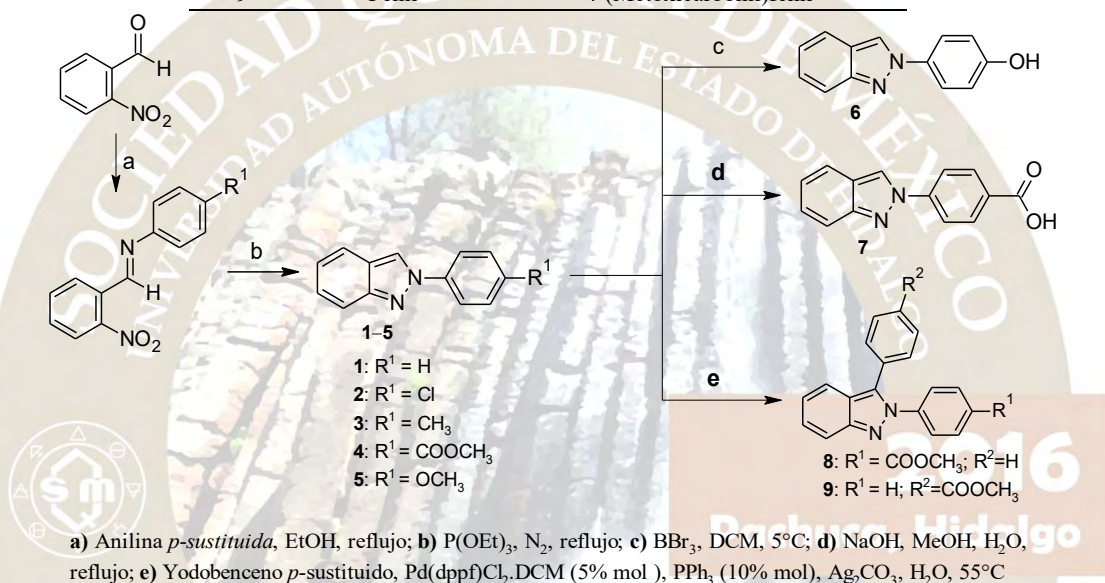
La ruta de síntesis de los derivados de indazol 1–9 (Tabla 1) se muestra en el Esquema 1. Primero se obtuvieron las bases de Schiff correspondientes mediante calentamiento de 2-nitrobenzaldehído comercial con la anilina adecuadamente sustituida. Los indazoles 1–5 se prepararon mediante una ciclación empleando la reacción de Cadogan, que involucra el calentamiento a reflujo de la base de Schiff correspondiente en fosfito de trietilo.⁴ El compuesto 6 se obtuvo a partir de la hidrólisis del compuesto 5 con tribromuro de boro. Por otra parte, el compuesto 7 se obtuvo mediante hidrólisis básica del compuesto 4. Finalmente, Los compuestos 8 y 9 se obtuvieron mediante arilación catalizada por paladio de los compuestos 4 y 1 respectivamente, usando la metodología descrita por Ohnmacht *et al.*⁵

Los intermediarios y los compuestos finales fueron purificados empleando recristalización o cromatografía en columna y se caracterizaron por espectroscopia de infrarrojo y resonancia magnética nuclear (¹H y ¹³C).

Los compuestos se evaluaron *in vitro* contra los parásitos *Giardia intestinalis*, *Entamoeba histolytica* y *Trichomonas vaginalis* empleando el método descrito por Cedillo-Rivera.⁶

Tabla 1. Estructura de indazoles sintetizados

No.	R ₁	R ₂
1	H	H
2	Cl	H
3	CH ₃	H
4	COOCH ₃	H
5	OCH ₃	H
6	OH	H
7	COOH	H
8	COOCH ₃	Fenil
9	Fenil	4-(Metoxicarbonil)fenil



Esquema 1. Síntesis de los derivados de indazol 1–9

Resultados

Los resultados obtenidos para la síntesis de los compuestos 1–9 se muestran en la tabla 2. Por otra parte, los resultados de la evaluación antiprotozoaria de los compuestos sintetizados se muestran en la tabla 3.

Tabla 2. Resultados de la síntesis de los compuestos 1–6

Molécula	Características	Tiempo de reacción	Rendimiento	PF
1	Cristales blancos	1.5 horas	65 %	81.2 – 81.6°C
2	Cristales blancos	1.5 horas	57 %	143.0 – 145.5°C
3	Cristales blancos	1.5 horas	63 %	102.1 – 103.2°C
4	Cristales blancos	1.5 horas	52 %	185.8 – 186.2°C
5	Cristales beige	1.5 horas	56 %	132.5 – 133.9°C
6	Cristales beige	5 horas	64 %	215.3 – 219.6°C
7	Cristales blancos	8 horas	96 %	288.3 – 288.5°C
8	Cristales amarillo paja	24 horas	40 %	152.4 – 154.9°C
9	Cristales amarillo paja	24 horas	76 %	164.2 – 166.1°C

Tabla 3. Resultados de evaluación antiprotozoaria

Molécula	CI ₅₀ <i>G. intestinalis</i> (µM) ± SD	CI ₅₀ <i>E. histolytica</i> (µM) ± SD	CI ₅₀ <i>T. vaginalis</i> (µM) ± SD
Metronidazol	1.2260 ± 0.1250	0.3798 ± 0.1461	0.2360 ± 0.0160
Albendazol	0.0370 ± 0.0030	56.5334 ± 18.8445	1.5905 ± 0.0113
1	0.1133 ± 0.0218	0.0798 ± 0.0036	0.1184 ± 0.0218
2	0.0634 ± 0.0031	0.0415 ± 0.0031	0.1071 ± 0.0031
3	0.0408 ± 0.0034	0.5426 ± 0.0781	0.0768 ± 0.0068
4	0.0634 ± 0.0056	0.0218 ± 0.0028	0.1070 ± 0.0056
5	0.2051 ± 0.0063	0.1538 ± 0.0158	0.3723 ± 0.0158
6	0.1189 ± 0.0067	0.0737 ± 0.0101	0.1570 ± 0.0135
7	0.1931 ± 0.0119	0.0965 ± 0.0059	0.3274 ± 0.0178
8	0.0959 ± 0.0022	0.0502 ± 0.0022	0.1020 ± 0.0151
9	0.1188 ± 0.0086	0.0731 ± 0.0086	0.1431 ± 0.0043

Análisis de resultados

Con respecto a los resultados de síntesis que se muestran en la tabla 2, los compuestos **1–5** se obtuvieron con un tiempo de reacción de 1.5 horas; este resultado muestra que la reacción de ciclación puede llevarse a cabo en un tiempo más bajo en comparación con lo reportado en la literatura para la reacción de Cadogan.⁴ En todos los casos se obtuvieron rendimientos moderados que van del 52 al 65 %. El método más conveniente para preparar los compuestos **6** y **7** fue mediante hidrólisis de **5** y **4**, respectivamente. Cabe mencionar que la ciclación directa de la base de Schiff correspondiente para dar el compuesto **6** dio muy bajo rendimiento. Finalmente, la reacción de arilación para dar los compuestos **8** y **9** se llevó a cabo más eficientemente sobre el 2-fenilindazol (**1**) que sobre su análogo sustituido **4**. Es importante mencionar que los productos mostraron puntos de fusión con un rango estrecho, que coinciden con lo reportado en la literatura para los compuestos **1–7**, mientras que los compuestos **8** y **9** son estructuras novedosas.

En el caso de los ensayos biológicos (tabla 3), podemos observar que todos los compuestos presentan actividad en el rango nanomolar sobre los tres protozoarios evaluados. Podemos resaltar que los compuestos **3** y **4** muestran actividad comparable al fármaco de referencia albendazol sobre *G. intestinalis*, además, estos mismos compuestos fueron también los más activos contra *T. vaginalis*. Por otro lado, los compuestos **4** y **2** fueron los mejores compuestos contra *E. histolytica*. Finalmente, los compuestos **8** y **9** fueron sintetizados con el fin de observar si la presencia del grupo fenilo en la posición 3 del anillo de indazol tiene efecto positivo sobre la actividad del compuesto **4**, ya que este fue uno de los más activos en la serie, sin embargo no se observó una mejora en la actividad contra ninguno de los tres parásitos.

Conclusiones

Los compuestos **1–5**, **8** y **9** fueron sintetizados empleando la reacción de Cadogan y una arilación catalizada por paladio, obteniendo rendimientos aceptables en todos los casos. El compuesto **6** fue sintetizado a partir del compuesto **5** por medio de una hidrólisis obteniendo un rendimiento aceptable. El compuesto **7** fue obtenido por la hidrólisis alcalina del compuesto **4** obteniendo buen rendimiento. Los compuestos **3** y **4** mostraron mayor actividad sobre los protozoarios evaluados, en el caso de *G. intestinalis*, se observó actividad comparable al fármaco de referencia (albendazol), mientras que para *E. histolytica* y *T. vaginalis* se observó mejor actividad que el fármaco de referencia (metronidazol).

Bibliografía

- World Health Organization. *Antimicrobial resistance*. 2015. Disponible en: <http://www.who.int/mediacentre/factsheets/fs194/en/> Fecha de consulta: 06 de febrero de 2016.
- Prada C, Holguín AV, González AF, Vives MJ. Fagoterapia, alternativa para el control de las infecciones bacterianas. Perspectivas en Colombia. *Univ. Sci.* 2015;20(1):43-59.
- Estrada DB. Síntesis y actividad antiprotozoaria de fenilindazoles. Informe de servicio social. Universidad Autónoma Metropolitana Xochimilco, Ciudad de México, 2014.
- Organic syntheses vol. coll. 5. *John Wiley & Sons*. 1973, 941.
- Ohnmacht S, Culshaw AJ, Greaney F. Direct Arylations of 2*H*-Indazoles on water. *OrganicLetters*. 2010, 12.
- Cedillo-Rivera R., Muñoz O. In-vitro susceptibility of Giardia lamblia to albendazole, mebendazole and other chemotherapeutic agents. *J. Med. Microbiol.* 1992;37:221–224.

EVALUACIÓN Y COMPARACIÓN DE LAS PROPIEDADES ANTIBACTERIANAS DE NANOTUBOS DE HALOISITAS POR DOS TÉCNICAS DIFERENTES

¹Ruíz Pérez-Abigail, ¹Mercado-Esquivel Mauricio, ²Vargas-Rodríguez Yolanda Marina, ²Vargas-Rodríguez Iveth, ²Obaya-Valdivia Adolfo, ²Velasco-Bejarano Benjamín, ^{1*}Gómez-Pliego Raquel

¹Departamento de Ciencias Biológicas, ²Departamento de Ciencias Químicas, Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán-Universidad Nacional Autónoma de México, Campo No. 1. Av. 1 de mayo, Sta. María Las Torres, Cuautitlán Izcalli, Estado de México, México. C.P. 54740. *ragopli@yahoo.com.mx.

Resumen. En este trabajo se evaluó y comparó actividad antibacteriana de nanotubos de haloisitas por dos métodos diferentes: difusión en agar y por el método de macrodilución en agar, encontrándose que el método de macrodilución fue mejor para evaluar este tipo de arcillas que se caracterizan por ser altamente insolubles, así mismo, se encontró que estos compuestos presentan actividad antibacteriana a bacterias Gram positivas y Gram negativas.

I. Introducción. De acuerdo a la Organización Mundial de la Salud (OMS, WHO), el número de muertes producidas por enfermedades infecciosas (respiratorias, gastrointestinales, etc.), contribuyen de manera relevante en las cifras de mortalidad no tan solo en México sino a nivel mundial¹. Una de las causas es la resistencia de los microorganismos a los agentes antimicrobianos, ya que microorganismos que eran vulnerables a determinados antimicrobianos actualmente ya no lo son, de tal forma que los tratamientos convencionales se vuelven ineficaces y las infecciones persisten, lo que incrementa el riesgo de propagación².

La aparición de cepas resistentes es un fenómeno natural que ocurre cuando los microorganismos sufren mutaciones, cuando se intercambian características de resistencia, por el mal uso de los antibióticos y el abuso de los mismos también acelera su aparición. Las prácticas inapropiadas de control de las infecciones, las malas condiciones sanitarias y la manipulación inadecuada de alimentos propician la propagación de la resistencia²⁻³.

En todo el mundo aparecen y se propagan nuevos mecanismos de resistencia que desafían nuestra capacidad para tratar las enfermedades infecciosas habituales causando muertes y discapacidades cuando, hasta hace poco, podían tratarse para permitir que las personas afectadas siguieran su vida con normalidad. Si no disponemos de antimicrobianos eficaces, muchos tratamientos médicos de referencia estarán condenados al fracaso o acarrearán riesgos y una gran cantidad de muertes³.

Las haloisitas son minerales de arcilla con una estructura de doble capa 1:1, compuestas de una capa octaédrica de alúmina unida a una capa tetraédrica de sílice, las cuáles se enrollan para formar tubos, conocidos como nanotubos de haloisita (NTH's). La fórmula general de los NTH's es $(Al_2(OH)_4Si_2O_5)$. Los NTH's hidratados presentan un espacio interlaminar de 10.1 a 10.2 Å, conocida como haloisita 10 Å; mientras que la forma deshidratada tiene un espacio interlaminar de 7.2 Å, conocida como haloisita 7 Å. Estas variaciones en el espacio interlaminar son causados por la incorporación de agua (**Figura 1**)⁴. El tamaño de la haloisita natural varía entre 1-15 µm de longitud y el diámetro interno de 10-150 nm (**Figura 2**), los HNTs, en su forma natural pueden presentar trazas de óxido de calcio, magnesio, manganeso, sodio, potasio, hierro, etc⁵, otra de las características importantes de este tipo de compuestos es su gran capacidad adsorción⁴.

2. Objetivo.

Evaluar y comparar las propiedades antibacterianas de nanotubos de una haloisita natural y otra tratada mediante dos métodos en diferentes grupos de bacterias.

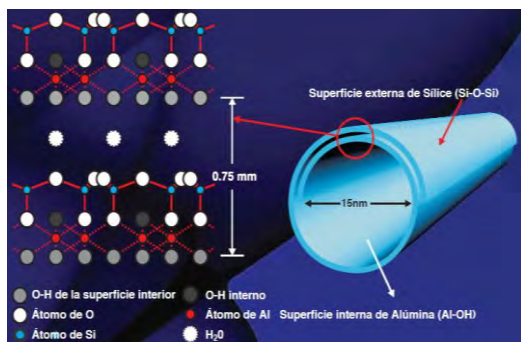


Figura 1. Estructura cristalina y microscópica de haloisita.



Figura 2. Imagen de la haloisita natural tomada con Microscopio de Fuerza Atómica de Amplitud Modulada (AM-AFM), acoplada a espectroscopia RAMAN, sistema N8 NEOS SENTERRA.

3. Metodología.

Los medios de cultivo, reactivos y la haloisita natural utilizados fueron marca Sigma Aldrich, mientras que la haloisita tratada fue modificada por nuestro grupo de trabajo⁵. La haloisita modificada es una arcilla sometida a un tratamiento ácido, la cual debido a la remoción de átomos de aluminio en su estructura molecular tiende a cambiar incrementando su superficie de contacto (**Figura 3**).



Figura 3. Estructura de los nanotubos de haloisita tratada, imagen tomada con Microscopio de Fuerza Atómica de Amplitud Modulada (AM-AFM) acoplada a espectroscopia RAMAN, sistema N8 NEOS SENTERRA.

2016
Pachuca, Hidalgo

La actividad antibacteriana de las dos haloisitas (natural y tratada) fue determinada por el método de Kirby Bauer mediante el método de difusión en agar y por el método de macrodilución en agar. Las cepas en estudio fueron obtenidas de American type culture collection (ATCC) y otras fueron aisladas de casos clínicos de pacientes presentados en la Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán-UNAM. El tamaño de muestra utilizado fue de $n=6$. Las bacterias Gram negativas probadas fueron: *Pseudomonas aeruginosa*, *Salmonella typhimurium* ATCC 14018, *Escherichia coli* ATCC 25922S y *Shigella flexneri*, y las Gram positivas: *Staphylococcus aureus* ATCC 25923.

3.1. Método de difusión en agar

Se basa en la difusión de un antibiótico desde un cilindro vertical de acero inoxidable a través de una superficie con medio agar Mueller Hinton, se inoculó el microorganismo de prueba y se colocaron seis cilindros verticales de acero inoxidable en la placa de agar y se adicionó a cada uno un volumen de 200 μL de haloisita a diferentes concentraciones (0.1, 0.316, 1.0, 3.16, 10, 31.6 ppm). Se incubaron las placas a una temperatura de 37 ± 0.5 °C de 16 a 18 horas. La actividad antimicrobiana se midió siguiendo el protocolo establecido por Comité Nacional de Estándar de Laboratorios Clínicos de los Estados Unidos de Norteamérica ó Clinical and Laboratory Standards Institute (CLSI, por sus siglas en Inglés)⁵.

3.2. Método de Macrodilución.

Las diversas cepas se ajustan a la turbidez del tubo 5 del nefelómetro de Mc Farlan (1.5×10^9 unidades formadoras de colonias/mL (UFC/mL)). Se realizaron cinco diluciones 10^{-1} , 10^{-3} , 10^{-6} , 10^{-9} , 10^{-12} , se inoculan en placas de agar Mueller Hinton a las que se les adicionó una concentración conocida de haloisita (0.1, 0.36, 1.0, 3.6, 10.0 ppm), se incubaron a una temperatura de 37 ± 0.5 °C durante 16 a 18 horas, transcurrido este tiempo se realizó el recuento en cada placa, los resultados fueron expresados como UFC/mL.

3.3. Cálculos

Las MIC, para cada compuesto propuesto y controles positivos se calcularon a través de la construcción de las curvas-concentración-respuesta graduales.

3.4. Análisis estadístico.

Todos los datos se presentan como la media +/- del error estándar, la actividad antibacteriana a las diferentes cepas de las dos haloisitas fue calculada usando una ANOVA de una vía, seguida por una prueba post hoc de Student Newman-Keuls, las diferencias fueron consideradas significativas cuando ($p < 0.05$). Las pruebas estadísticas se realizaron utilizando el programa Sigma Plot 13 (Jandel Corp., SPSS Inc., San Rafael, CA, USA).

4. Resultados y Discusión

La haloisita que fue tratada en condiciones ácidas tuvo un efecto significativo en la inhibición de los microorganismos *Pseudomonas aeruginosa* y *Staphylococcus aureus*, lo que le provee de una característica notable para competir con los antibióticos presentes en el mercado.

Debido a que los microorganismos utilizados en las diferentes pruebas tienen un tamaño celular diferente podemos relacionar que entre más pequeño sea su tamaño se incrementa capacidad de adherirse a la superficie de la haloisita y esto repercute en la actividad en la que se inhibe su crecimiento.

Por las características de la haloisita se concluyó que es muy difícil realizar una medición precisa de las zonas de inhibición en el método por difusión en agar ya que la haloisita presenta una coloración igual a la del medio mientras que por el método de macrodilución la coloración de la haloisita no interfiere ya que se realiza un conteo directo de las UFC.

5. Conclusiones

- ❖ Se evaluaron dos diferentes haloisitas encontrándose que las modificadas presentan mayor actividad antimicrobiana en las cepas de *Pseudomonas aeruginosa* y *Staphylococcus aureus*.
- ❖ Se determinó la actividad antibacteriana mediante dos diferentes métodos, los resultados mostraron que el método de macrodilución fue mejor comparado con el de difusión en agar.

Agradecimientos:

Esta investigación fue realizada con fondos de los proyectos DGAPA-UNAM PAPIIT IT101815 y RT101815.

6. Referencias Bibliográficas.

1. WHO. Antimicrobial resistance. Global Report on Surveillance, 2014. 1-257.S.
2. Pasberg-Gauhl C. (2014). *A need for new generation antibiotics against MRSA resistant bacteria*. Drug Discovery today: technologies. Elsevier., 11: 109-116.
3. Carrillo A. M, Et al. (2014). *Caracterización estructural y textural de una haloisita colombiana*. Revista mexicana de ingeniería química. 13(2): 563-571.
4. Joussein E. Et al. , (2005) *Halloysite clay minerals y a review*. Clay Minerals. 40:383-426.
5. Villavicencio González Adán Giovanni. Tesis de licenciatura FES Cuautitlán UNAM 2014. Modificación ácida y caracterización de nanotubos de Haloisita.

QUÍMICA NUCLEAR(QNUC)

CONSTRUCCIÓN DE CURVAS DE AUTOABSORCIÓN PARA RADIOISÓTOPOS EMISORES BETA

Yedani López Sibaja^{1,2}, F. Monroy-Guzman¹, M. E. A. Cárdenas Uribe², S. Escobar Martinez¹

¹Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares. Carretera México-Toluca s/n,

La Marquesa, Ocoyoacac, Edo. de México, C. P. 52750, México.

²Instituto Tecnológico de Orizaba Av. Oriente 9 Num.852, colonia Emiliano Zapata C.P 94320 Orizaba, Veracruz, México

yedani.ls@outlook.es, fabiola.monroy@inin.gob.mx, cardenasu@hotmail.com

La caracterización radiológica de los materiales radiactivos es fundamental para definir su manipulación, transporte, etc. Actividad estimada a partir del índice de actividad alfa y beta total, que reporta una actividad global de los radionúclidos emisores alfa y beta contenidos en la muestra. Los métodos para determinar el índice de actividad alfa se basa en la concentración por evaporación en una plancheta de acero inoxidable, midiéndose dicha plancheta en un contador proporcional.

Resumen

La caracterización radiológica de los materiales radiactivos es fundamental para definir su manipulación, transporte, almacenamiento, etc. Esta actividad puede ser estimada a partir del índice de actividad alfa y beta total, que reporta una actividad global de los radionúclidos emisores alfa y beta contenidos en la muestra. Es un método cualitativo de análisis de actividad, estimativo; destinado a proporcionar información rápida de la actividad de una muestra. Para ello se construyeron las curvas de autoabsorción para betas, utilizando Sr-90, en tres diferentes medios. Se prepararon planchetas de acero inoxidable a diferentes espesores másicos mediante el método de evaporación, y fueron cuantificados en un contador proporcional alfa/ beta total. A menor espesor másico es menor la autoabsorción de las partículas betas, por lo que se recomienda un espesor másico mínimo para una mayor eficiencia de conteo. La menor autoabsorción de las partículas beta se presenta en medio nitrato.

Introducción

El índice de actividad total alfa y beta de una muestra radiactiva, es un método de análisis estimativo, destinado a proporcionar información rápida de la actividad global de los radionúclidos emisores alfa y beta contenidos en un gran número de matrices; como por ejemplo: agua, filtros de aire, suelos, lodos, desechos de agua, solventes, sólidos, resinas de intercambio, etc., sin la necesidad de realizar complicados y largos procesos de separación y purificación requeridos por la espectrometría alfa y beta [1]. El método permite cuantificar la actividad total de los radionúclidos presentes en las muestras, pero sin especificar el tipo de radionúclidos presentes en ella. Se trata por tanto de una metodología simple y rápida que suministra información básica para definir niveles de acción cuando se requiere manipular, transportar, almacenar o procesar materiales que requieren una caracterización radiológica, asegurando que no se excederán los límites de actividad establecidos en sus licencias correspondientes.

Una ventaja de este método es que no produce subproductos (que no sea la propia muestra) [1, 2, 3].

Los métodos para determinar el índice de actividad alfa y beta total se basan en la concentración por evaporación en una plancheta de acero inoxidable, midiéndose dicha plancheta en un contador proporcional. La presencia apreciable de masa de la muestra da como resultado una atenuación de las partículas alfas y/o betas (autoabsorción) así como la pérdida de la eficiencia en el conteo del detector. Para compensar estos efectos, la eficiencia del contador para partículas betas deben ser determinadas en función de la masa de la muestra, es decir de su espesor másico, a fin de construir las respectivas curvas de autoabsorción, cuyo factor es indispensable para calcular el índice alfa beta total de una muestra [1]. El aspecto más importante a considerar en la preparación de las curvas de autoabsorción es el medio en el material radiactivo, por lo que el objetivo de este trabajo es determinar la influencia del medio en la construcción de las curvas de autoabsorción y por tanto del índice de actividad alfa beta de una muestra.

Metodología

Preparación de planchetas

Se prepararon 7 planchetas para cada medio de mineralización nitrato, carbonato y sulfato a diferentes espesores máxicos (1-30 mg/cm²), mediante el siguiente procedimiento:

1. 1. Limpiar las planchetas con alcohol e introducir a la estufa a 50° C por 1 hora, hasta peso constante.
2. 2. Pesar la plancheta.
3. 3. Colocar la plancheta sobre una parrilla a 100°C.
4. 4. Adicionar 150µL del patrón radiactivo emisor beta, en este caso Sr-90. Esperar su completa evaporación y agregar gradualmente el medio de estudio (NaNO₃, Na₂SO₄ o Na₂CO₃).
5. Evaporada la solución, retirar la plancheta e introducir al desecador y pesar (P₁).
6. Someter a calcinación la plancheta a 300°C por 2 horas. Enfriar la plancheta y pesarla (P₂).
7. Cuantificar en el contador proporcional alfa/beta total marca MPC-1000 [4], estableciendo previamente los voltajes de operación en alfa y beta.

Se realizó una serie de 7 planchetas en medio sulfato, utilizando un aerógrafo (dispositivo neumático) para depositar la solución en las planchetas, con la finalidad de comparar la autoabsorción de las partículas beta en función de la preparación de las planchetas.

El Espesor Máxico (EM), la Eficiencia de Conteo (E) y el Factor de Autoabsorción (F) para betas se calculan a partir de las ecuaciones “a, b y c” [2,3].

Cálculo de Espesor Máxico (EM)

$$EM = \frac{P_2 - P_1}{A} \quad (a)$$

P₂: peso de plancheta con residuo seco de muestra (mg).

P₁: Peso de la tara de la plancheta (mg).

A: Área de la plancheta en cm².

Cálculo de eficiencia de conteo para betas

$$E = \frac{cpm - cpm_b}{dpm_p} \quad (b)$$

E: eficiencia de conteo de la muestra

cpm: tasa de conteo de la muestra

cpm_b: tasa de conteo del blanco, en cpm.

dpm_p: desintegraciones por minuto de la muestra.

Cálculo del Factor de autoabsorción

$$F_i = \frac{E_i}{E} \quad (c)$$

F_i: Factor de autoabsorción para la muestra i.

E_i: Eficiencia de recuento de la muestra i.

E: Eficiencia de recuento a la muestra de calibrado.

2016
Pachuca, Hidalgo

Resultados y discusión

Curvas de autoabsorción beta total en función del espesor másico y el medio

La figura 1 presenta las curvas del factor de autoabsorción de las partículas beta, para Sr-90, en las tres soluciones salinas estudiadas: nitrato de sodio, carbonato de sodio y sulfato de sodio, a diferentes EM. Se puede observar la disminución del factor de autoabsorción a medida que se incrementa el EM, en todos los casos. El medio nitrato presenta la menor autoabsorción en comparación con los obtenidos para carbonatos y sulfatos, los cuales se comportan de manera similar a partir de $EM > 7 \text{ mg/cm}^2$. Lo más recomendable es que las muestras a analizar se encuentren en medio nitrato, ya que posee una menor autoabsorción, es decir una mayor eficiencia de conteo.

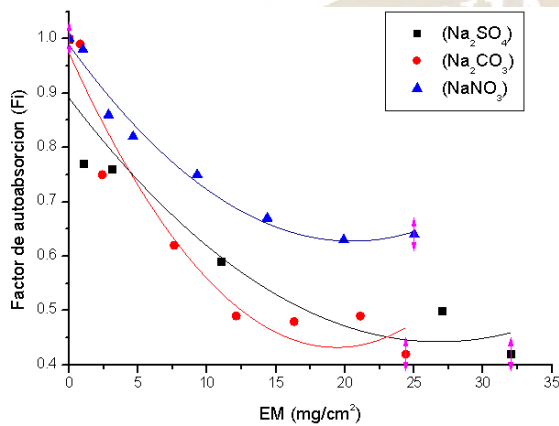


Fig.1 Curvas de autoabsorción para Sr-90, en NaNO_3 , Na_2SO_4 y Na_2CO_3 en función del espesor másico.

Comparación de planchetas preparadas con pipeta automática y aerógrafo

La figura 2 muestra la distribución del medio salino en las planchetas preparadas con la pipeta automática y el aerógrafo. Se aprecia una mejor dispersión del medio salino en las planchetas preparadas con el aerógrafo, a medida que se incrementa el EM, en comparación con las planchetas preparadas con la pipeta automática, donde las sales se encuentran distribuidas de manera heterogénea, por lo que en ciertas regiones de la plancheta las sales poseen un mayor espesor, causando problemas de reproducibilidad de resultados.



Planchetas en medio sulfato (Pipeta automática).



Planchetas en medio sulfato (Aerógrafo).

Fig. 2 Planchetas preparadas en medio sulfato, con dos distintos rociadores: pipeta y aerógrafo.

La figura 3 presenta las curvas de autoabsorción para partículas beta de Sr-90 a diferentes EM en medio (Na_2SO_4), utilizando una pipeta y un aerógrafo para preparar las planchetas. Se presentan menores valores de F en planchetas preparadas con el aerógrafo, a partir de EM mayores a 7 mg/cm^2 , es decir una menor autoabsorción de las partículas beta, en comparación con las planchetas preparadas con la pipeta automática. Es por tanto recomendable preparar las planchetas con aerógrafo a $EM > 7 \text{ mg/cm}^2$. A $EM < 7 \text{ mg/cm}^2$, los valores de F son muy similares en ambos métodos.

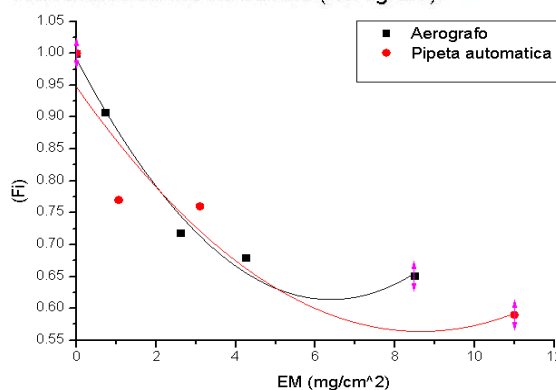


Fig.3 Comparación de planchetas realizadas con aerógrafo y con pipeta automática en medio Na_2SO_4 .

Conclusiones

- Las curvas de autoabsorción proporcionan información sobre la atenuación de las partículas

betas en diferentes medios a diferentes espesores máxicos de la plancheta de conteo. De forma tal que, para determinar el índice alfa/beta total de una muestra de desechos, éste se debe corregir por los correspondientes factores de autoabsorción.

- A espesores infinitos, el F disminuye, ya que la sal depositada obstruye el paso de las partículas hacia el detector, reduciendo la eficiencia de detección del contador.
- El F es mayor en medio nitrato en comparación al medio carbonato y sulfato, en función del EM (fig.1). El medio que produce una menor autoabsorción de las partículas beta es el nitrato.
- Se recomienda el uso del aerógrafo en la preparación de las planchetas para cuantificación alfa/beta total, a $EM > 7 \text{ mg/cm}^2$. La dispersión del medio es más homogénea usando el aerógrafo y por tanto la autoabsorción de las partículas beta es menor y mayor la eficiencia de conteo.

Agradecimientos

Al ININ, al CONACYT por el financiamiento (No. 212707), a la Dra. F. Monroy y la M. E.A. Cárdenas por su apoyo, al Ing. C. Duarte, al Dr. L Mondragón, al Dr. F.J. Ramírez y al del Dep. de Desechos Radiactivos.

Referencia bibliográfica

- [1]. F.J. Galicia Caballero, "Determinación del índice de actividad alfa total de muestras de desechos radiactivos". Instituto Tecnológico de Orizaba, Agosto, 2015.
- [2]. Baeza Espasa, J. A. Corbacho Merino, J, Guillen Guerrero, C. A. Camacho García, M. Montaña Gurrera, I. Serrano Carreno, I. Valles Murciano, J. Fons Catells, M. Llauro Tarrago, J. Tent Petrus, D. Zapata García. "El estudio de la problemática existente en la determinación del índice de actividad alfa total en aguas potables". Copyright 2014 consejo de seguridad nuclear.
- [3]. J. M. Zuta. Villate, "Medida de la concentración alfa/beta grueso, en agua potable". Facultad de física, Universidad Nacional de Colombia Sede Medellín, 2014.
- [4]. Protean Instrument Corporation "MPC-1000", manual para manejo de contador proporcional, Revisión 1.2.

2016
Pachuca, Hidalgo

51° Congreso Mexicano de Química
35° Congreso Nacional de Educación Química

CLASIFICACIÓN QUÍMICA Y RADIOLÓGICA DE DESECHOS LÍQUIDOS RADIOACTIVOS

A.C. Cruz-Castro^{1,2}, F. Monroy Guzmán¹, E. Quintero Ponce¹, T. S Jiménez Bravo, M.E.A. Cárdenas Uribe², H.B. Ortiz Oliveros¹.

1 Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares. Carretera México-Toluca s/n, La Marquesa, Ocoyoacac, Edo. de México, C. P. 52750, México.

2 Instituto Tecnológico de Orizaba Av. Oriente 9 Num.852, colonia Emiliano Zapata C.P 94320 Orizaba, Veracruz, México
gely_530@hotmail.com, fabiola.monroy@inin.gob.mx

Resumen

Para definir la estrategia de gestión de los desechos radioactivos es fundamental caracterizarlos química y radiológicamente por ello este trabajo tiene por objetivo determinar la composición química, y radiológica de desechos líquidos radiactivos que deberán ser posteriormente gestionados. 206 muestras fueron analizadas mediante espectrometría gamma, centelleo líquido, y cromatografía de gases. Los resultados muestran presencia de H-3, C-14, Na-22 y mezclas; un 32.6 % de los desechos que contienen tritio pueden ser liberadas sin restricción presentando una actividad menor a los 100 Bq/g [1] **Clasificación química y radiológica de desechos líquidos radioactivos**

Introducción

Para establecer las operaciones de manejo, tratamiento, acondicionamiento, transporte y almacenamiento temporal o definitivo de los desechos radiactivos, es indispensable primeramente caracterizarlos, es decir determinar sus propiedades químicas y radiológicas [2] En particular, la utilización de líquidos de centelleo, ampliamente utilizados en la detección y cuantificación de radioisótopos emisores beta puros en actividades de investigación, hospitalarias e industriales, genera desechos clasificados como mixtos de acuerdo a la NOM-004-NUCL-1994, dada la presencia de material radiactivo, como H-3 ($t_{1/2}$ 12.3 a), C-14 ($t_{1/2}$ 5730 a) y Na-22 ($t_{1/2}$ 2.6 a), etc., y de compuestos orgánicos catalogados como peligrosos NOM-052-SEMARNAT-2005, considerando que los líquidos de centelleo son una mezcla de solventes orgánicos del tipo: tolueno, xileno, pseudocumeno, etc., más compuestos orgánicos con propiedades fluorescentes como el naftaleno, el 2,5-difeniloxazol, el p-terfenil, etc., y surfactantes como el Triton N57 o el Hyamine 166 [3].

Por ello en este trabajo se presenta la caracterización química y radiológica de desechos líquidos radiactivos a fin de definir si pueden ser desclasificados, con forma a la NOM-035-NUCL-2013 [1] o deberán ser gestionados.

Metodología

Muestreo

Se tomaron alícuotas de aproximadamente 50 mL de los desechos líquidos radiactivos, en viales de polietileno de 100 mL de alta densidad directamente o con apoyo de material extra (embudo y pipeta de cristal) facilitando el manejo del desecho. Los viales fueron previamente etiquetados, realizándose muestreos de 206 bidones conteniendo desechos líquidos radiactivos.

Caracterización Isotópica [4-5]

Espectrometría gama

A fin de asegurar que las muestras no estuviesen contaminadas con algún radioisótopo emisor gamma, fueron vertidos 10 mL de solución, en viales de centelleo líquido de 20 mL y cuantificadas por 14400

segundos en un sistema espectrometría gamma previamente calibrados en energía y eficiencia usando fuentes puntuales de Cs-137, Co-60 y Am-241.

Centelleo líquido

A los viales de centelleo líquido conteniendo las muestras, les fueron adicionados 10 mL de líquido de centelleo INSTA-GEL®XF, y homogenizados perfectamente; posteriormente fueron analizadas por una hora en el Contador de Centelleo Líquido marca Beckman, modelo LS 6000 LL, con un intervalo de operación de 0.005 a 6 MeV, y en el Contador de Centelleo Líquido MikroWin 2013 Versión 5, por 30 minutos.

Composición química

La caracterización química se realizó en un cromatógrafo de gases GC-2010 marca SHIMADZU, utilizando una columna polar marca RESTEK de 0.1 mm de ID, y un detector de ionización de llama (FID) a una temperatura constante de 250 °C, inyectando 1 µL de muestra, preparada con 50 µL de la muestra mezclada con 500 µL de metanol grado cromatográfico. El análisis se realizó con una rampa de tiempo en la columna cromatográfica, que va de una temperatura de 45 a 230 °C en 20 minutos

Las muestras no radiactivas fueron analizadas en el Cromatógrafo de Gases (7890) acoplado a un Espectrómetro de Masas (5977B) con una columna DB-WAS de 30 metros de longitud y diámetro interior de 250 µm con espesor de 0.25 µm, bajo las siguientes condiciones: Método Full Scan, inyección automática, modo de entrada Splitless, delay 0 min.

Resultados

Composición radiológica

Ninguna de las muestras contiene radioisótopos emisores gamma.

De acuerdo con los resultados de centelleo líquido (figura 1), un 93.24% de los desechos contienen tritio, un 2.7% carbono y el resto son mezclas que aún no han sido identificadas. La actividad de tritio de estas muestras varía de 0 a más de 5000 Bq/g por lo que un 67.4% de estos desechos no pueden ser liberados y deberán ser almacenados hasta que su actividad se reduzca a lo establecido por las normas oficiales (figura 2).

De acuerdo con la NOM-035-NUCL-2013, los desechos que contengan menos de 100 Bq/g de H-3 pueden ser desclasificados. Por tanto, el 32.6% de estos desechos podrán ser liberados como desechos no radiactivos, sin embargo se tendrá que determinar su composición química para definir si deberán ser considerados como residuos químicos.

2016
Pachuca, Hidalgo

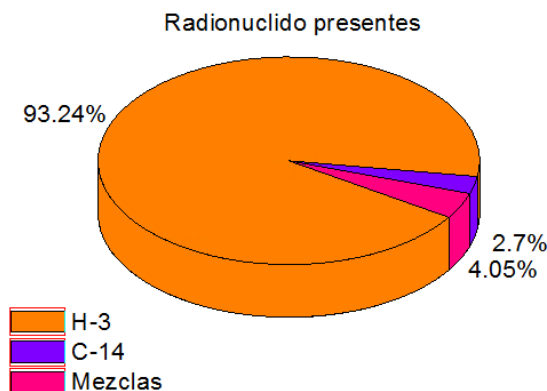


Figura 1. Radionúclidos de los desechos muestreados.

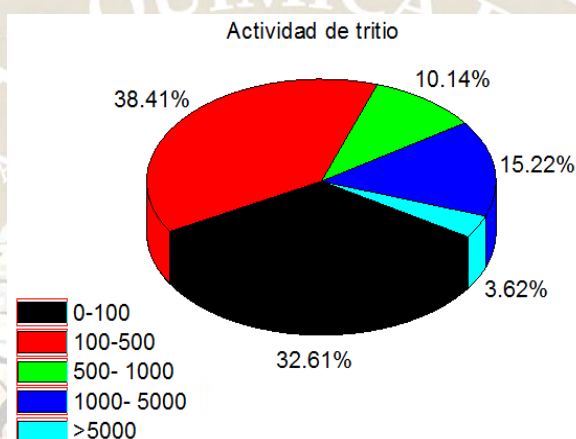


Figura 2. Actividad de tritio (H-3) en Bq/g.

Composición química

A partir de los análisis por cromatografía de gases, los desechos líquidos radiactivos fueron clasificados en función de su composición química en 2 grupos principales: 1) acuosas (15%) y 2) orgánicas (85%).

A su vez el grupo de las muestras orgánicas fue clasificado en 13 subgrupos de acuerdo con el área y tiempo de retención de los compuestos presentes en ellos. Se tomó una muestra no radioactiva de los grupos A, C, E y una no clasificada; y se examinaron por espectrometría de masas determinando sus componentes, a partir de estos resultados se infirió la composición del resto de las muestras y mediante la ponderación de los valores de las áreas bajo la curva de todos los picos obtenidos en cada cromatograma se calculó el porcentaje de los componentes principales de cada muestra, sin considerar el contenido de agua en el desecho. Los grupos A, C, D, H y K están constituidos principalmente por 2,6-diisopropilnaftaleno (>50%), los grupos B, F, y J tienen más de 60% de amonio, y las muestras del grupo E están constituidas en un 88.60% por etanol (tabla 1).

No. De muestras	Grupo	Compuestos
21	A	1-butanol, 2-etil-1-hexanol, trietilfosfato, 2,6-DIISOPROPILNAFTALENO (92.90%)
12	B	Etanol, AMONIO (60.30%), 1-butanol, 2-etil-1-hexanol, 2,6-diisopropilnaftaleno
4	C	2,6-DIISOPROPILNAFTALENO (50.72%), 1,7-diisopropilnaftaleno, 1,3-diisopropilnaftaleno, trietilfosfato.

3	D	Etanol, 2-etil,1-hexanol, trietilfosfato, 2,6-DIISOPROPILNAFTALENO (90.44)%
21	E	ETANOL (88.60%) y alcohol bencílico
29	F	AMONIO (100%)
2	H	Etanol, amonio, 2,6-DIISOPROPILNAFTALENO (77.32)
3	I	2,5-difenil-oxazol
3	J	Etanol, AMONIO (94.30%)
3	K	Amonio, Trietilfosfato, 2,6-DIISOPROPILNAFTALENO (95.94%)
4	L	Trietilfosfato, Etanol, 2,6-diisopropilnaftaleno
31	Acuosas	Agua
69	Sin grupo	Alcohol metílico, agua, 2,6-diisopropilnaftaleno, trietilfosfato, 2-ácido butanodioico

Tabla 1. Composición química de desechos líquidos radiactivos

Conclusión

Ningún desecho líquido radiactivo tiene presencia de emisores gamma. El 93.24% de los desechos líquidos radiactivos caracterizados contiene tritio, 2.7% de C-14 y el resto son mezclas que aún no han sido identificadas. La presencia del C-14 en el desecho se debe a que el generador trabaja con este radionúclido, además de otros como el H-3. La actividad de tritio varía de 0 a más de 5000 Bq/g. El 32.6% de los desechos que contienen tritio pueden ser desclasificados y liberados sin restricción. Más del 50% de las muestras orgánicas están compuestas principalmente por 2,6-diisopropilnaftaleno, un 27% por amonio y 16% contienen etanol como componente principal. Las muestras acuosas son solo un 15%.

Referencias

- [1] Norma Oficial Mexicana, NOM-035-NUCL-2013. Criterios para la dispensa de residuos con material radiactivo. Diario Oficial, martes 7 de mayo de 2013.
- [2] Monroy-Guzmán, F., Zárate Montoya, N., Hernández-Arce, J., Duarte Alaniz, C., Galicia Caballero, F.J., Quintero Ponce, E. Informe de la caracterización de desechos líquidos orgánicos radiactivos de la PATRADER: Campañas de muestreo 1^a (2013), 2^a y 3^a (2014). I.D.R(LDR)-03/14, Departamento de Desechos Radiactivos, Laboratorio de Desechos Radiactivos, ININ, México, diciembre de 2014. 1-15.
- [3] Norma Oficial Mexicana, NOM-052-SEMARNAT-2005. Características, procedimiento de identificación, clasificación y listados de los residuos peligrosos.
- [4] Estudio de la viabilidad técnica para el tratamiento electroquímico de desechos radioactivos. Tesis Maestría. I.Q. Viridiana Valdovinos García Centro de Investigación de Desarrollo Tecnológico en Electroquímica, 22 de enero de 2015.
- [5] Estudio de la degradación de desechos líquidos orgánicos radiactivos mediante métodos electroquímicos. Tesis Licenciatura. Jessica Ivonne Hernández Arce. Universidad Politécnica del Valle de Toluca, 25 febrero 2015.



RETENCIÓN DE SR, I Y TC EN RESINAS EXTRACTIVAS

Jaime D. Zamudio-Rodríguez^{1,2}, F. Monroy-Guzmán¹, E. A. Cárdenas Uribe².

¹ Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares. Carretera México-Toluca s/n,

La Marquesa, Ocoyoacac, Edo. De México, C.P. 52750, México.

² Instituto Tecnológico de Orizaba Av. Oriente 9 Núm. 852, colonia Emiliano Zapata C.P. 94320 Orizaba, Veracruz, México

jaime_zamudio20@hotmail.com, fabiola.monroy@inin.gob.mx

Resumen

Los desechos radioactivos deben ser caracterizados isotópicamente con el fin de definir su gestión, por ello, el objetivo de este trabajo fue determinar las condiciones óptimas de separación de Sr-90, I-129 y Tc-99, productos de fisión presentes en desechos radiactivos provenientes de Centrales Nucleares, utilizando procesos de extracción cromatográfica. Para ello, se utilizaron dos resinas extractivas comerciales: Sr y Ln de Eichrom, y Sr-87m, I-131 y Tc-99m, emisores beta-gamma fácil de detectar, como trazadores radiactivos. La retención de Sr, I y Tc en ambas resinas fueron estudiadas en función de la concentración de HNO₃ y de las mezclas HNO₃ 0.1M/ Al(NO₃)₃ mediante el método estático. La retención del Sr, I, Tc depende de la concentración del medio para la resina Sr, mientras que en la resina Ln, la concentración del medio no afecta significativamente el valor de retención de estos elementos.

Introducción

Los desechos radioactivos generados en Centrales Nucleares, como por ejemplo: resinas gastadas de intercambio iónico procedentes de los sistemas primarios de refrigeración, concentrados producidos en la evaporación de residuos líquidos, lodos producto de la evaporación de estos concentrados, etc., deben ser caracterizados isotópicamente, con el fin de definir su gestión, es decir su tratamiento, acondicionamiento, transporte, almacenamiento temporal y/o definitivo. Estos desechos pueden contener radionúclidos emisores beta puros, como el H-3, C-14, Ni-63, Sr-90, Tc-99, Ca-41, Ca-45, y Pu-241; emisores beta-rayos-X como el Fe-55, Eu-152, Zn-65 y Mn-54 [1,2], y alfa puros, que están presentes simultáneamente en los desechos.

El ⁹⁹Tc, producto de fisión, es uno de los nucleídos más importantes desde el punto de vista de la evaluación de la seguridad para la eliminación de desechos radiactivos debido a su muy larga vida media (2.1×10^5 años) y muy alta movilidad en los sistemas suelo-agua, pues si éste es liberado al ambiente en cantidades significativas puede concentrarse en plantas y animales.

El ⁹⁰Sr, con una vida media de 28.8 años, también producido por fisión nuclear, está presente en gran cantidad en los combustibles nucleares gastados, en los desechos radiactivos de los reactores nucleares y en la lluvia radiactiva de las pruebas nucleares. Debido a que el Sr-90 puede incorporarse a través de los huesos, éstos y los tejidos que los rodean pueden ser dañados por la radiación, reducir el número de células en la sangre, produciendo anemia, hemorragias, problemas de inmunodeficiencia, dañar la piel, e incluso producir cáncer si daña el material genético (ADN) de las células.

El yodo-129 (con un periodo de semidesintegración de 16 millones de años) es también un producto de fisión del uranio-238. Una vía de exposición importante a este radioisótopo es la ingestión de leche de vacas que pastan en los cultivos contaminados con yodo, o la ingestión de frutas y hortalizas, y la inhalación, que puede producir cáncer de tiroides, el principal riesgo asociado con yodo radiactivo.

La cuantificación de radioisótopos emisores beta puros como el I-129, el Sr-90 y el Tc-99 requieren su aislamiento y purificación, por lo que se necesitan métodos de separación altamente selectivos y cuantitativos. Para ello se han desarrollado métodos de extracción de Sr y Tc a partir del uso de resinas. Por lo que el presente trabajo, está enfocado a estudiar el efecto de la separación del Tc, Sr y I utilizando las resinas comerciales Sr y Ln de Eichrom.

Metodología

En este trabajo no se utilizaron Sr-90, I-129 y Tc-99 debido a que son emisores beta puros y presentan una vida media muy larga, por lo tanto se emplearon Sr-87m o Sr-85, I-131 y Tc-99m que son emisores beta-gamma de vida media corta, cuyas propiedades químicas son idénticas a la de sus radioisótopos de vida media larga.

El Tc-99m (6.02 h) fue obtenido de la elución de un generador de Mo-99/Tc-99, GETEC, de actividad específica 0.0847 mCi/mL. El Sr-85 (64.84 h) y el Sr-87m (2.805 h) fueron producidos por irradiación neutrónica de 50mg de Sr(NO₃)₂. En el caso del Sr-85 se irradió la sal por tres horas, y para Sr-87m por 5 minutos a un flujo de 1.6x10¹² neutrones/cm²s en el reactor Triga Mark III. Las actividades específicas para Sr-85 y Sr-87m fueron de 0.11 μCi/ml y 1.27 μCi/mL, respectivamente. El nitrato radiactivo fue disuelto en 1 mL de HNO₃ 0.01M.

El I-131 (8.04 días) se obtuvo de una solución de Na¹³¹I, elaborada en el ININ por el Departamento de Producción de Radioisótopos, con una actividad específica de 1.64 mCi/mL.

PREPARACIÓN DE LA MUESTRA MADRE “RADIATIVA”: a un 1mL de HNO₃ 0.01M, se agregaron: 1.27 μCi de Sr-87m o Sr-85, 120 μCi de yodo-131 y 4.3 μCi de Tc-99m.

Extracción de Tc, Sr y I

Método estático: En tubos para centrifuga de 15 mL, se depositaron 50 mg de la resina comercial Sr o Ln de Eichrom, se agregaron 5 mL de los medios en estudio: 1) HNO₃ a diferentes concentraciones (0.01- 8 M) y 2) Al(NO₃)₃, a diferentes concentraciones (0.001-3 M) disuelto en HNO₃ 0.1 M. Se adicionaron 100 μL de la muestra madre radiactiva. Se agitaron durante 60 min, después se centrifugaron durante 60 min y se tomaron alícuotas de 4 mL, las cuales fueron depositadas en viales de vidrio de 30 mL para su cuantificación por espectrometría gamma. Las muestras fueron analizadas bajo la misma geometría y un tiempo de conteo de 300s. Finalmente se calculó el coeficiente de distribución (Kd) de Tc, I y Sr, es decir el poder de retención de la resina, aplicando la ecuación (1), realizando los correspondientes ajustes por decaimiento radiactivo.

$$Kd = \left\{ \frac{A_b - A_m}{A_m} \right\} \left(\frac{V_T}{m_r} \right) \dots \dots \dots (1)$$

Donde Kd es el coeficiente de distribución, A_b es la actividad del blanco (alícuota de 4ml tomada del preparado de 5 mL del medio (HNO₃ o HNO₃ 0.1M/ Al(NO₃)₃) más 100 μl de la muestra madre), A_m es la actividad de la muestra, V_T es el volumen total del medio y m_r es la masa de la resina.

El sistema de espectrometría gamma está constituida por un detector de germanio hiperpuro marca Canberra modelo 7229P conectado a un multicanal Canberra modelo Acuspecta-A. El Tc-99m fue cuantificado en 140 KeV, el Sr-85 en 513 KeV, el Sr-87m en 388 KeV y el I-131 en 368 KeV.

Resultados y discusión

En la figura 1 se presentan los valores de Kd para Sr, I y Tc en las resinas Sr Eichrom y Ln Eichrom en función de la concentración de HNO₃. La retención de Sr, I y Tc depende de la concentración de HNO₃ en la resina Sr Eichrom, la retención del Sr aumenta al aumentar la molaridad del ácido, mientras que en el I, el Kd aumenta hasta un máximo y posteriormente disminuye al aumentar la concentración de HNO₃, en el Tc la mayor retención se lleva a cabo en 0.01M de HNO₃ y los valores de Kd disminuyen al aumentar la concentración de HNO₃. En el caso de la resina Ln Eichrom, los valores de Kd, para I y Tc, no cambian significativamente con la concentración de HNO₃, en tanto que para el Sr la retención disminuye significativamente de 0.01 a 0.1 M de HNO₃; y prácticamente es independiente a concentraciones superiores a 0.1M.

En la figura 2 se presentan los valores de Kd para Sr y Tc en las resinas Sr Eichrom y Ln Eichrom en función de la concentración de HNO₃ 0.1M/ Al(NO₃)₃. Al aumentar la concentración del Al(NO₃)₃ en el ácido nítrico, en la resina Sr Eichrom, los valores de Kd aumentan para Sr y disminuyen para Tc, en tanto que, en la resina Ln Eichrom la retención del Sr aumenta ligeramente hasta un máximo y posteriormente disminuye, y en el caso del Tc los valores de Kd son independientes de la concentración del Al(NO₃)₃.

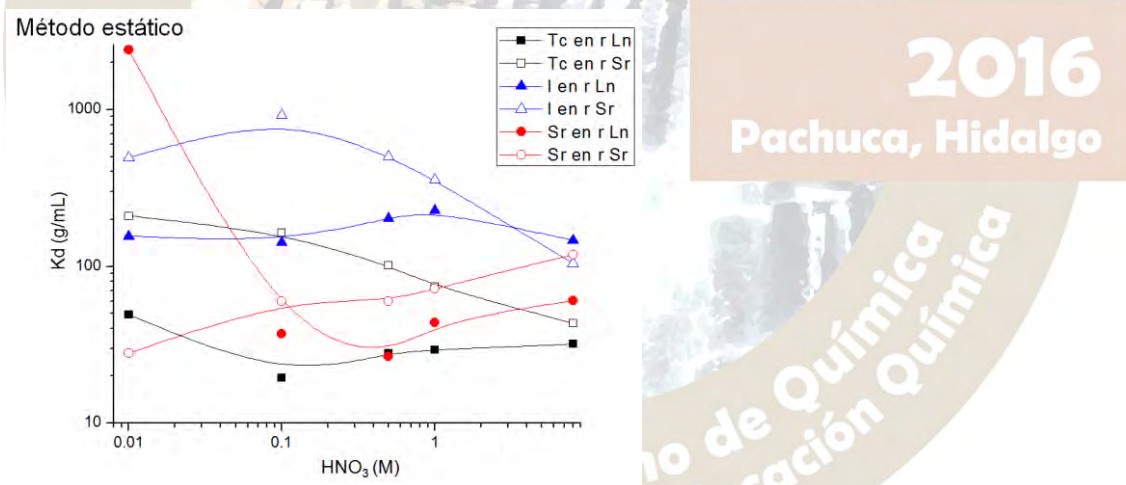


Figura 1. Coeficientes de distribución de Sr, I y Tc en resinas extractivas Sr y Ln de Eichrom en función de la concentración de HNO₃.

Método estático

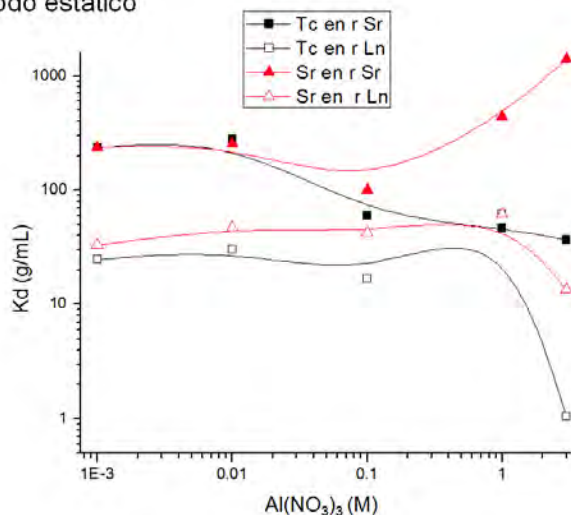


Figura 2. Coeficientes de distribución de Sr y Tc en resinas extractivas Sr y Ln de Eichrom en función de la concentración de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3/\text{HNO}_3$ 0.1M.

Conclusiones

La retención de Sr, I y Tc en la resina Sr Eichrom dependen de la concentración del medio: HNO_3 o HNO_3 0.1M/ $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$. En la resina Ln Eichrom, los valores de K_d de I y Tc son prácticamente independientes de la concentración de ácido nítrico. En la resina Sr Eichrom es posible separar Sr de I y Tc a una concentración de 0.01M de HNO_3 , y el Tc del I se puede separar a HNO_3 1M. En la resina Ln Eichrom es posible separar Tc de I y Sr en la concentración de 0.01M de HNO_3 , mientras que en la mezcla de Sr/I es posible separarlos a una concentración 0.5M de HNO_3 .

Agradecimientos

Agradezco a la Dra. Fabiola Monroy Guzmán por la oportunidad de realizar este proyecto, al ININ por el financiamiento de mi beca, y al CONACYT-SENER proyecto 212707 que apoya esta investigación con recursos de los fondos de sustentabilidad energética.

Referencias

- [1] Rivera Sánchez A. A., 2015, Determinación de Tc-99 en Desechos Radiactivos. Tesis Licenciatura, Instituto Tecnológico de Orizaba.
- [2] Ilustre Colegio Oficial de Físicos., 2000, Origen y gestión de residuos radiactivos. 3ª edición. España: Trasedit.
- [3] Verzezen F., Hurtgen C. The measurement of technetium-99 and iodine-129 in waste water from pressurized nuclear-power reactors International Journal of Radiation Applications and Instrumentation. Part A. Applied Radiation and Isotopes. 43(1-2), 1992, 61-68.
- [4] Rodríguez Alcalá, M. Análisis de Radionúclidos Emisores de Radiación Beta presentes en residuos radiactivos procedentes de Centrales Nucleares, Mediante Centelleo en Fase Líquida. Tesis Doctorado. Universidad Complutense, 1997, Madrid, España

ESTUDIO EXPERIMENTAL Y COMPUTACIONAL DE LA ESTABILIDAD DE LA GUANINA Y SU INTERACCIÓN CON MONTMORILLONITA DE SODIO AL SER EXPUESTA A LA RADIACIÓN GAMMA.

A.P.Arriaga^{1,2}, E.Angeles-Camacho^{1,3}, A.L.Meléndez-López^{1,4}, A.Heredia¹, A.Negrón-Mendoza¹.

¹Instituto de Ciencias Nucleares, Universidad Nacional Autónoma de México, UNAM. Circuito Exterior s/n, Ciudad Universitaria, A.P. 04510, México, Cd. De México. México.

²Facultad de Ciencias, Universidad Nacional Autónoma de México, Ciudad Universitaria, México, UNAM. A.P. 04510, México, Cd. De México. México.

³Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México, Ciudad Universitaria, México, UNAM. A.P. 04510, México, Cd. De México. México.

⁴Programa de Maestría y Doctorado en Ciencias Químicas, UNAM. Cd. Universitaria, UNAM. A.P. 04510, México, Cd. De México. México.

Resumen.

En este trabajo se presentan los avances de un trabajo práctico-experimental que tiene como objetivo analizar la estabilidad de la guanina (5×10^{-4} M) en una suspensión con montmorillonita de sodio, al exponerse a una fuente de radiación gamma. Para la parte experimental se analizaron los sobrenadantes, conteniendo la guanina, a pH ácido mediante espectrofotometría UV-Vis, observando dos máximos, a 248 y 272 nm. Se saturaron casi al 100 % con guanina los canales interlaminares de la arcilla y se dejó un porcentaje sin adsorber de guanina en la suspensión, la cual fue irradiada para posteriormente evaluar la estabilidad de dicha molécula en estas disoluciones. Nuestros primeros resultados experimentales muestran que la guanina adsorbida en el mineral presenta una mayor estabilidad frente a la radiación gamma, en relación a una muestra irradiada sin arcilla. Se modelaron en *HyperChem 8.0.1* los espectros UV-Vis para tratar de entender los fenómenos observados en nuestra parte experimental, a nivel molecular, y los cambios finos en la colección de espectros UV-Vis así como el comportamiento de este sistema frente a una fuente de radiación ionizante.

1. Introducción

Se piensa que la vida se pudo formar por procesos fisicoquímicos aumentando gradualmente la complejidad de las moléculas orgánicas en la Tierra primitiva (Ponnamperuma & Chela-Flores, 1995). La radiación ionizante es una de las fuentes de energía que pudieron contribuir en el desarrollo de ambientes propicios prebióticos como fuerza impulsora de cambios moleculares mediante la activación de reacciones químicas (Negrón Mendoza & Albarrán, 1992); esta es la razón por la que empleamos la radiación gamma como fuente de energía en nuestra parte experimental.

La guanina es una base nitrogenada púrica de suma importancia en procesos bioquímicos y está presente en los ácidos nucleicos (ADN y ARN). En estos experimentos se evalúa su estabilidad al ser sometida a diferentes dosis de radiación ionizante. Estudios previos sobre su estabilidad, muestran que esta molécula se descompone rápidamente a bajas dosis de radiación, en contraste con la estabilidad que presenta la molécula al tener alguna especie de “protección” como la interacción dinámica en presencia con la montmorillonita de sodio (Meléndez-López et al., 2014).

En este experimento, se utilizó montmorillonita de sodio $[(\text{Na})_{0.7}(\text{Al}, \text{MgFe})_4(\text{Si}, \text{Al})_8\text{O}_{20}(\text{OH})_4n\text{H}_2\text{O}]$ que se forma a partir de rocas ígneas hidratadas (v.gr. pegmatita), lo que hace a este mineral un candidato idóneo para una reproducción, a nivel molecular, de una Tierra primitiva rica en vulcanismo. Tiene una amplia superficie de contacto y una elevada capacidad de intercambio catiónico (Brack, 2013) y en su estructura tiene una capa central que contiene Al^{3+} y Mg^{2+} coordinados en octaedros en forma de óxidos e hidróxidos. Esta capa a su vez está rodeada por otras capas externas formadas por silicatos coordinados tetraédricamente (Brindley, 1980). Como se menciona anteriormente, esta es una arcilla que pudo haberse encontrado con facilidad en la Tierra primitiva y además se ha identificado en cuerpos extraterrestres (v.gr. cometas) (Deer, Howie, & Zussman, 2001).

El objetivo de este estudio, motivados por el comportamiento de la guanina, inducido por la irradiación y la interacción con la montmorillonita, es la evaluación de la guanina del sobrenadante mediante espectroscopía de UV-Vis. Las segundas derivadas de los espectros muestran cambios finos en las señales UV-Vis que pueden deberse a variaciones conformacionales moleculares de la guanina al acoplarse a la montmorillonita mediante interacciones electrostáticas. Éstas se evalúan a nivel molecular con la simulación computacional, que, preliminarmente, explica los cambios obtenidos experimentalmente.

2. Metodología

2.1 Metodología experimental

Agua desionizada y reactivos de alta pureza (Sigma, Co., USA) fueron utilizados en todos nuestros experimentos. Se emplearon disoluciones de guanina ($C_5H_5N_5O$) 5×10^{-4} M, y montmorillonita de sodio (Clay mineral repository, University of Missouri Columbia, Warren County, Georgia, USA). Se obtuvieron suspensiones al mezclar 0.1, 0.05, 0.025, 0.01, 0.005, 0.003, y 0.001 g de arcilla con 3 mL de la disolución de guanina a pH=2 agregando gotas de ácido clorhídrico al 38%. La suspensión se realizó agitando la mezcla en un vórtex, logrando también así el intercambio del ion de sodio por la molécula de guanina (Meléndez & Negrón, 2008). Posteriormente, se centrifugaron las suspensiones y se separaron las partes sedimentadas (sólidas) de los sobrenadantes, que fueron analizados mediante espectrofotometría UV-Vis (UV-Visible spectrophotometer varian 100 scan Cary, California EE.UU.).

2.2 Irradiación

Las suspensiones de guanina y el mineral fueron colocadas en tubos de cultivo, y fueron sometidas a diferentes dosis de irradiación (desde 5 a 10 kGy) en una fuente de radiación gamma (Gammabeam 651-PT, en el Instituto de Ciencias Nucleares, UNAM) a temperatura ambiente. La tasa de dosis fue de 235 Gy/min.

2.3. Simulación computacional

Para dar una interpretación molecular a nuestros resultados experimentales, se simularon los distintos espectros UV con ayuda de *HyperChem 8.0.1* (*Hypercube, Inc.*). Se construyó una molécula de guanina y una capa de montmorillonita tomando en cuenta las condiciones de los experimentos (guanina protonada a pH=2 y montmorillonita sin cationes intercambiables).

Se optimizó la molécula orgánica con el campo de fuerza MM+ con ciclos de optimización de geometría (Polak-Ribiere conjugate gradient, RMS $0.0001 \text{ kcal}\text{Å}^{-1}\text{mol}^{-1}$) y dinámica molecular (dos picosegundos y 298 K). Posteriormente se cambió al método PM3 semiempírico empleando ciclos de optimización de geometría (Polak-Ribiere conjugate gradient, RMS $0.0001 \text{ kcal}\text{Å}^{-1}\text{mol}^{-1}$) y dinámica molecular (dos picosegundos y 298 K). Una vez optimizada la guanina fue colocada en otra área de trabajo (Fig.1), para poder interactuar con la montmorillonita que no fue optimizada (para evitar la modificación de sus parámetros cristalográficos) esta consta de una expansión de la celda unidad hasta formar una capa de $35.36 \times 19.84 \text{ Å}$.

Se consideraron dos modelos: uno con la guanina interactuando con la montmorillonita y otro únicamente con guanina y moléculas de agua (Fig.1, derecha). Se utilizó el método ZINDO/S semiempírico para la obtención de espectros electrónicos, ya que, se encuentra parametrizado para la obtención de estos datos. El cambio de un semiempírico a otro se debió a que con ZINDO/S no se obtiene la menor energía de la estructura.

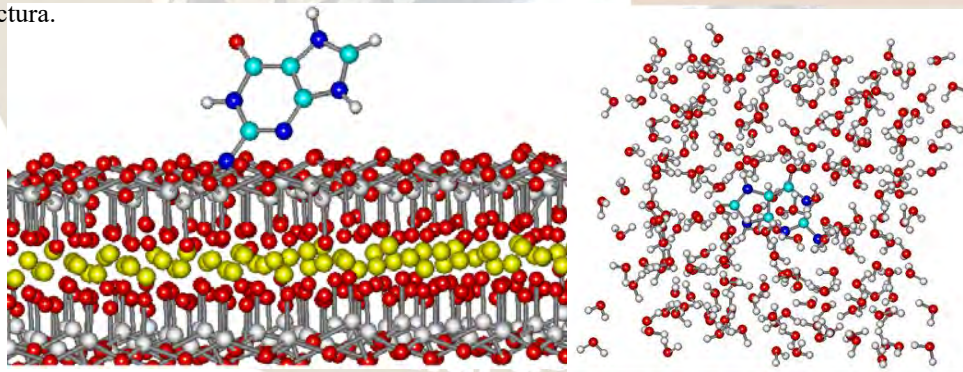


Fig. 1. Guanina con superficie de montmorillonita (izquierda) y guanina interactuando con moléculas de agua (derecha).

Se construyó una molécula y se optimizó pasando de MM+ a PM3 y luego a ZINDO/S. En el cambio al método ZINDO/S semiempírico se emplearon ciclos de optimización de geometría (Polak-Ribiere conjugate gradient, RMS $0.0001 \text{ kcal}\text{Å}^{-1}\text{mol}^{-1}$) y dinámica molecular (2 picosegundos y 298 K) dando como resultado la protonación de la molécula de guanina. Posteriormente se hizo interactuar con una placa de $46 \times 38 \times 7 \text{ Å}$ de montmorillonita (no se muestra).

3. Resultados y análisis de resultados.

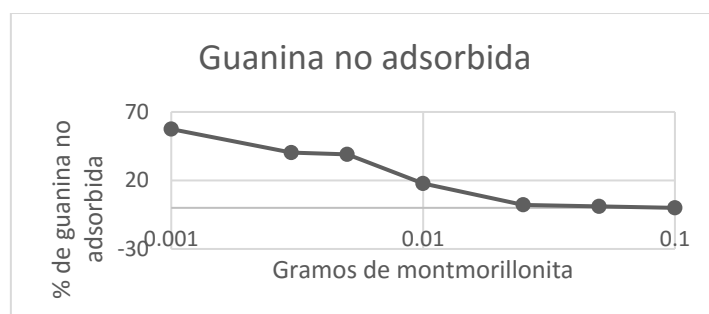


Fig. 2. Adsorción de la guanina en función de la cantidad de montmorillonita.

En la Fig. 2 se tiene la cantidad de arcilla empleada en los experimentos contra el porcentaje de la disolución (5×10^{-4} M) de guanina que no fue adsorbida por el mineral. En la gráfica se observa el aumento en el sobrenadante de la guanina al disminuir la cantidad de arcilla. Obteniendo como resultado que con 3 mL de disolución de guanina, a partir de ~ 0.01 g ya se encuentran saturados los canales interlaminares de montmorillonita de sodio.

El sobrenadante que se usó como blanco fue analizado mediante espectrofotometría UV. El espectro se muestra en la Fig. 3a y su segunda derivada en 3b. El espectro electrónico generado en *HyperChem 8.0.1* se muestra en la Fig. 3c. Al comparar los espectros observamos un mayor número de bandas en la simulación computacional. Esto no se ve en los espectros experimentales, tal vez, debido a la sobreposición de señales por la resolución del espectrofotómetro. La señal experimental puede dar datos más claros si se usa la segunda derivada en éstos, por lo que se usó este método, dando más resolución a los espectros experimentales (Fig. 3b).

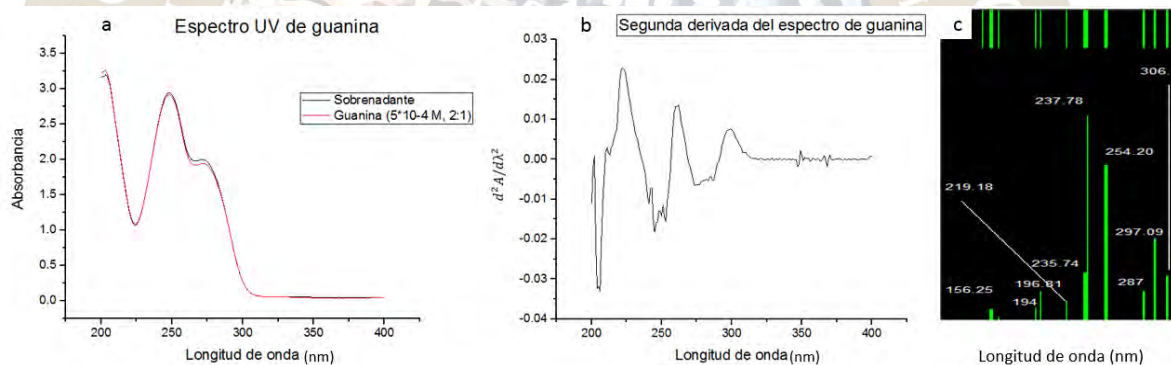


Fig. 3. Comparación del espectro UV obtenido experimentalmente (a), su segunda derivada (b) y el espectro de la simulación computacional (c).

El espectro UV-Vis obtenido en la simulación computacional, muestra respuesta en las siguientes longitudes de onda: 235.74, 237.78, 254.20, 287 y 297.09 nm (guanina en interacción con moléculas de agua). La superficie de montmorillonita no afecta la estructura covalente de la base nitrogenada. A primera vista, el espectro de UV experimental de guanina, muestra sólo dos máximos ($\lambda = 248$ nm y $\lambda = 272$ nm). Al comparar la gráfica de la segunda derivada del espectro experimental, con el espectro simulado en computadora, se observa una señal confirmando absorbancias similares para las longitudes de onda a 235.74, 237.78, 254.20 y, 287 nm.

3.1 Simulación computacional con radicales libres de la guanina

Se simuló la saturación de los canales de la fase mineral en una disolución de guanina haciéndola interactuar con un área reducida de la montmorillonita de sodio. Adicionalmente al acoplamiento estructural orgánico-inorgánico, se simuló el posible efecto de la radiación sobre las moléculas dispersas en el sobrenadante y la posible protección que pueda proporcionar la arcilla. La interacción de radiación de alta energía, como la radiación gamma al interactuar con el agua, genera radicales libres (Draganic & Draganic, 1971) que atacan a la guanina, generando radicales en esta molécula (Naumov & von Sonntag, 2008). El modelo se diseñó considerando la interacción débil de un radical libre de guanina, con moléculas de agua y montmorillonita (Fig. 4 y 5).

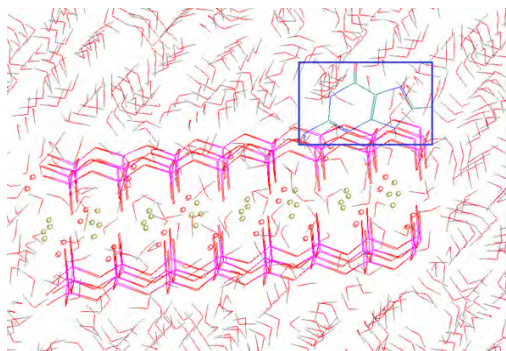


Fig. 4. Simulación computacional con radical libre. En el cuadro azul se señala la guanina.

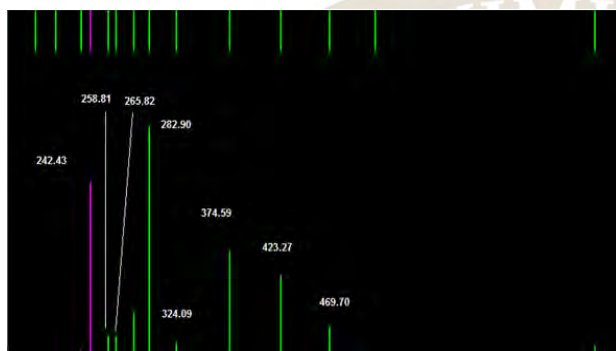


Fig. 5. Espectro electrónico obtenido para el modelo molecular con un radical libre de la guanina, montmorillonita y moléculas de agua.

El nuevo espectro con la simulación del radical libre UV-Vis (Fig. 4 y 5) presenta un desplazamiento en algunas bandas y cambios de intensidad en otras, que puede deberse a errores de cálculo procedentes de la optimización en los distintos niveles de teoría o un rearrreglo en la estructura del radical.

4. Comentarios finales.

El espectro UV-Vis del sobrenadante con guanina, obtenido experimentalmente, es semejante al observado de la disolución sin interacción con el mineral (control). Esto indica que la adsorción no está induciendo cambios aparentes en la molécula de guanina. Con estos resultados podemos dar un mejor seguimiento a los experimentos con irradiación gamma. Asimismo, hay similitudes entre el espectro modelado y la segunda derivada del espectro experimental (sobrenadante de la base púrica). Las diferencias entre los resultados simulados y obtenidos experimentalmente se deberían a errores de la optimización computacional del compuesto orgánico y a la especificidad de los algoritmos en el proceso de simulación, que genera bandas UV-Vis con pequeños cambios moleculares. Para confirmar estos resultados preliminares y analizar mejor estos cambios, se requieren nuevos experimentos con un aumento en el tiempo de simulación. El espectro UV-Vis del modelo con radicales libres de la guanina, muestra absorbancias diferentes (en intensidad y longitudes de onda) lo que podría indicar un rearrreglo en la estructura de la guanina para estabilizar el radical formado; estas diferencias nos será útiles para entender las interacciones finas de los compuestos orgánicos en las superficies minerales, estos cambios a nivel molecular resultarían en cambios en los espectros UV-Vis. Los radicales producto de la interacción radiación-materia, siguen en estudio y aún no están identificados. Se espera que este estudio sirva a futuro para coadyuvar en la determinación de los cambios moleculares experimentales causantes de la estabilidad de la guanina al interactuar con el mineral, así como determinar las interacciones guanina-montmorillonita.

Agradecimientos:

Al M. en C. Benjamín Leal Acevedo y T.A. Francisco García Flores por su ayuda para la realización de la irradiación de las muestras y (AH) al proyecto PAPIIT IA203616.

Referencias

A.L. Meléndez-López, & A. Negrón. (2008) "Sitio de adsorción de guanina en montmorillonita de sodio" (Tesis de licenciatura), Universidad Nacional Autónoma de México, México DF.

Brack, A. (2013). Clay Minerals and the Origin of Life. En *Developments in Clay Science* (Vol. 5, pp. 507-521). Elsevier. Recuperado a partir de <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B978008098258800016X>

Deer, W. A., Howie, R. A., & Zussman, J. (2001). *Rock-forming Minerals: Feldspars, Volume 4A*. Geological Society of London.

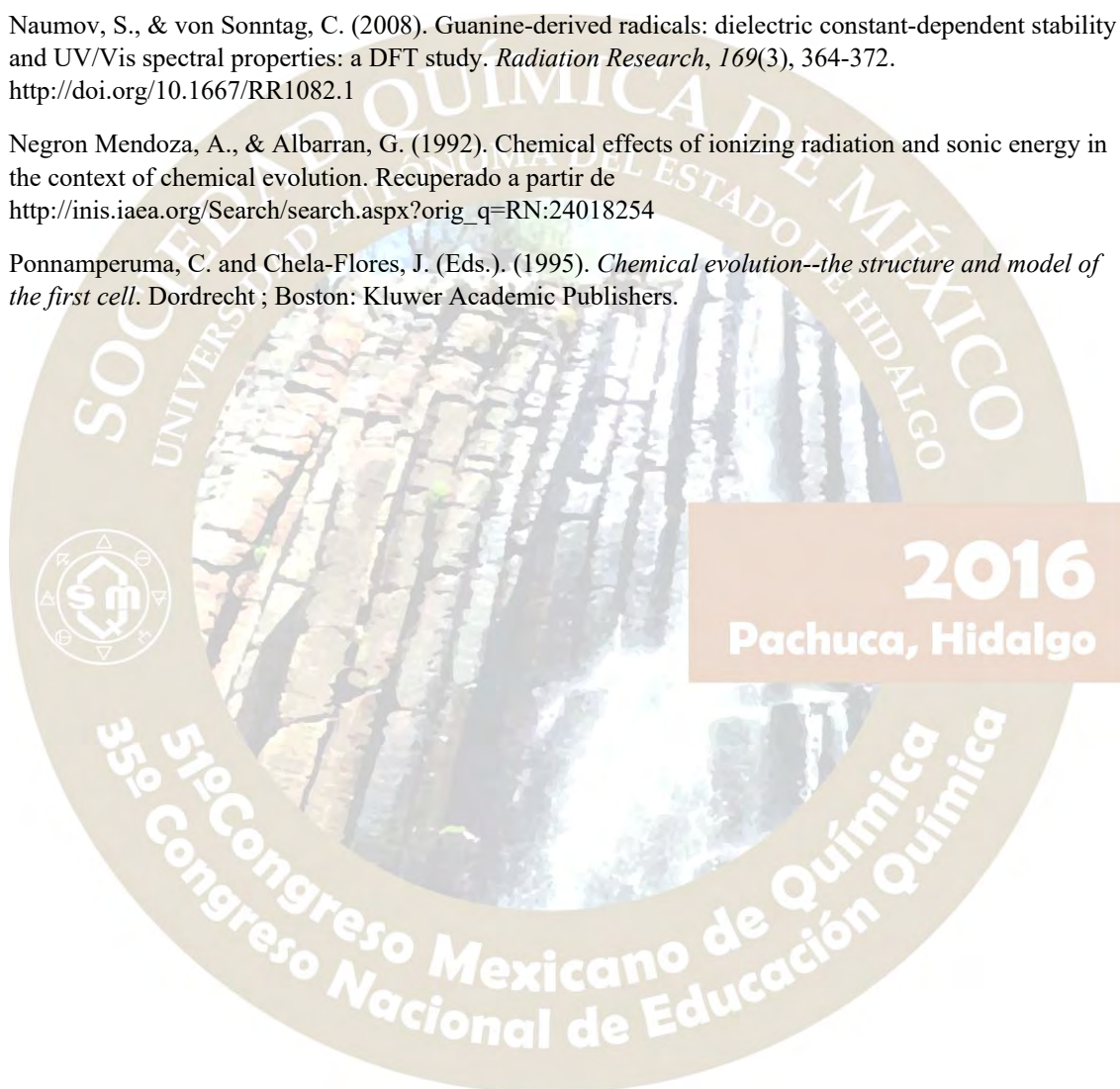
Draganic, I. G. & Draganic (1971). *The Radiation Chemistry of Water*. Academic Press. New York.

Meléndez-López, A. L., Ramos-Bernal, S., & Ramírez-Vázquez, M. L. (2014). Stability of guanine adsorbed in a clay mineral under gamma irradiation at temperatures (77 and 298 K): Implications for chemical evolution studies (pp. 111-115). <http://doi.org/10.1063/1.4890710>

Naumov, S., & von Sonntag, C. (2008). Guanine-derived radicals: dielectric constant-dependent stability and UV/Vis spectral properties: a DFT study. *Radiation Research*, 169(3), 364-372. <http://doi.org/10.1667/RR1082.1>

Negron Mendoza, A., & Albarran, G. (1992). Chemical effects of ionizing radiation and sonic energy in the context of chemical evolution. Recuperado a partir de http://inis.iaea.org/Search/search.aspx?orig_q=RN:24018254

Ponnamperuma, C. and Chela-Flores, J. (Eds.). (1995). *Chemical evolution--the structure and model of the first cell*. Dordrecht ; Boston: Kluwer Academic Publishers.



2016
Pachuca, Hidalgo

CARACTERIZACIÓN DE CONCRETOS A BASE DE ARCILLAS PARA ACONDICIONAMIENTO DE DESECHOS RADIACTIVOS

Macuilxochitl Mayahua Cotlame^{1,2}, F. Monroy-Guzmán¹, M.E.A Cárdenas Uribe², N. Nava³, R. Carlos González-Díaz¹

¹ Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares. Carretera México-Toluca s/n, La Marquesa, Ocoyoacac, Edo. de México, C. P. 52750, México.

² Instituto Tecnológico de Orizaba, Av. Oriente 9 Num.852, Colonia Emiliano Zapata, C.P.94320, Orizaba, Veracruz, México

³ Instituto Mexicano del Petróleo, Lázaro Cárdenas 152, San Bartolo Atepehuacan, 07730 Ciudad de México, D.F.

aristauro_20@hotmail.com, fabiola.monroy@inin.gob.mx

Resumen

El acondicionamiento de desechos radiactivos tiene como objetivo su inmovilización en una matriz sólida, estable y químicamente inerte. Este trabajo presenta la caracterización de concretos para acondicionar desechos radiactivos conteniendo Cs-137. Los concretos fueron caracterizados por Difracción de Rayos-X, Microscopía Electrónica de Barrido, y se les aplicaron pruebas de la formulación del concreto preparado a base de vermiculita, que presenta una porosidad de 26% y un resistencia a la compresión de 6.1 MPa (megapascales) valor superior al requerido por la NOM-019-NUCL-1995.

Introducción

A fin de evitar la dispersión al medio ambiente de los desechos radiactivos, éstos deben de ser tratados y acondicionados, es decir, inmovilizados en un material aglomerante como por ejemplo concreto, asfalto o polímeros, etc. [1]. El material más utilizado para el acondicionamiento de desechos radiactivos es el concreto, dadas sus características: es químicamente inerte, resiste el fuego, posee buenas propiedades mecánicas y es estable [2]. El concreto es una mezcla de cemento y agregados (arena y/o grava) más agua, que al endurecer forma una piedra artificial capaz de soportar grandes esfuerzos de compresión. Para formular un concreto, se deben seleccionar los ingredientes adecuados y determinar sus cantidades relativas. En el caso de desechos radiactivos conteniendo Cs-137, radioisótopo muy soluble, es recomendable utilizar arcillas como la bentonita, illita o vermiculita en la formulación de concretos para el acondicionamiento de estos desechos [3]. Por tanto, el objetivo de este trabajo fue determinar las propiedades fisicoquímica de concretos preparados a base de arcillas, con el fin de evaluar la viabilidad de su uso como aglomerante de desechos radiactivos que contengan Cs-137.

Metodología

Preparación de probetas de concreto

El concreto fue preparado con los porcentajes de arcilla (bentonita, illita y vermiculita esta última con diferente tamaño de grano), cemento, arena y agua que se muestran en la tabla 1. Se mezclaron homogéneamente los materiales sólidos con el agua, y se adicionaron a probetas cilíndricas de 45 mm de diámetro y 90 mm de largo. Las probetas se dejaron fraguar durante 90 días, se sometieron a pruebas de porosidad, posteriormente a pruebas de compresión, y finalmente se caracterizaron mediante Difracción de Rayos-X (DRX) y Microscopía Electrónica de Barrido (MEB).

Probeta	Bentonita %	Illita %	Vermiculita >1mm %	Vermiculita >150µm (%)	Arena (%)
Cemento	13.3	18.1	39.7	20.1	25
Arcilla	33.6	45.8	11.1	28.1	63
Agua	53.1	36.1	49.1	51.7	12

Tabla 1. Condiciones de preparación de probetas de concreto.

Porosidad

Pasados los 90 días de fraguado de las probetas se midieron y pesaron, y fueron sometidas a calentamiento a una temperatura de 105 ± 5 °C. Por 24 horas. Posteriormente se mantuvieron por dos horas en un desecador al vacío y se introdujeron en una cubeta con 1L de agua destilada por 7 días. Finalmente se extrajeron del agua, se midieron y se pesaron [4]. Y fueron sometidas a la prueba de compresión y analizadas por DRX y MEB.

Prueba resistencia a la compresión

Esta prueba se realizó en una máquina servo hidráulica MTS 810, bajo la norma ASTM C-39, con una velocidad de carga de 2.5 mm/min [5].

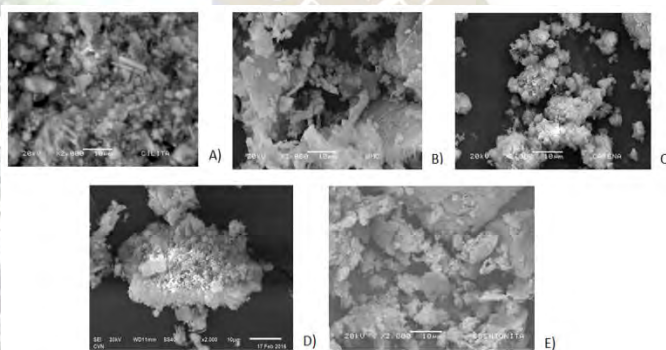
Caracterización de probetas

Microscopia electrónica de barrido

La morfología de las probetas fue analizada en un Microscopio JSM-6610LV, con un detector para electrones secundarios obteniéndose microfotografías a 2000X aumentos.

Difracción de Rayos-X

Para determinar las fases cristalinas de las probetas, se molió el concreto, y se analizó en un difractor modelo D5000 Siemens equipado con un tubo de cobre, $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ y un filtro de níquel.



Resultados y discusión

Los concretos preparados a base de bentonita e illita, al ser calentados en la estufa para la prueba de porosidad se quebraron, por lo que los resultados de porosidad y resistencia a la compresión de estos concretos no son reportados en la tabla 2.

Elemento	Vermiculita >150µm	Bentonita	Arena	Illita	Vermiculita >1mm
O	50.96	55.39	51.75	49.88	45.44
Na	1.60	1.38			0.96
Al	6.09	3.67	2.67	5.75	1.62
Si	23.71	13.88	10.13	18.86	8.72
K	5.28		0.57		2.41
Ca	10.72	12.97	20.70	12.06	26.31
Fe	1.65	1.15	1.44	2.18	1.81
C		10.36	12.74	10.23	11.62
Mg		1.21		1.04	1.11

El concreto que presenta la menor porosidad (15.5%) es el preparado a base de arena, y el de mayor porosidad (33.1%) el concreto hecho a base de vermiculita >150µm. Los concretos analizados son capaces de soportar cargas de compresión, sin presentar deformación relativa vertical superior al 3%. El concreto que presenta la mayor resistencia a la compresión es el hecho a base de arena con 11.73 megapascales (MPa), y el menor el preparado con vermiculita >150µm.

Concreto base	Porosidad %	Resistencia compresión MPa (megapascales)
Arena	15.5	11.73

Vermiculita >1mm	26.9	6.1
Vermiculita >150µm	33.1	2.1

Tabla 2. Porosidad y resistencia a la compresión de probetas de concreto preparadas a base de arcillas.

Caracterización de probetas

En la figura 1 se puede presentar la morfología de los concretos a 2000x. En las imágenes A (arena) y C (vermiculita >150µm) se observan partículas conglomeradas y definidas en su estructura. Las imágenes de bentonita (B) e illita (E) presentan partículas planas, parecidas a una hojuela. En tanto que la vermiculita >1mm D presenta una composición rugosa, áspera y compacta.

Fig. 1. Morfología de concretos preparados a base de (A) arena (B) bentonita, (C) vermiculita >150µm, (D) vermiculita >1mm (E) illita

Tabla 3. Análisis elemental de los concretos en % átomos.

Los análisis elementales de los concretos mostrados en la tabla 2, indican que, los concretos preparados a base de bentonita, vermiculita >1mm y >150µm están constituidos principalmente por O, Si y Ca, los concretos a base de illita y arena también presentan una O, Si, Ca y adicionalmente C, y Al.

Difracción de Rayos-X

En la figura 2, se muestran los difractogramas que indican las fases cristalinas de los concretos. El concreto hecho a base de illita está constituido principalmente por mordenita [2θ=6, 11 y 16], stellerita [2θ= 10, 19, 22, 30,32 y 50], illita-1 M [2θ= 20, 24, 27, 29,35, 38 y 62] y calcita [2θ=23, 29, 36, 39, 43, 48, 49, 58, 61 y 65]. El concreto a base de bentonita está compuesto principalmente por yoshiokaite [2θ=21, 27,50y 60], albita [2θ=22,28,35 y 51] y calcita [2θ=29,36,39, 43, 47, 48 y 58], mientras que el concreto con vermiculita contiene SiO₂ [2θ=9, 17, 28 y 31], cuarzo [2θ=24, 27,29, 42, 43, 44, 48 y 55] y carbono [2θ=27, 29, 36, 39, 43, 47, 48, 57, 61y 65].

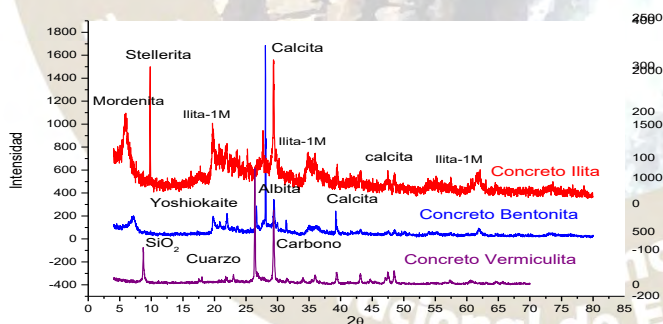


Fig 2. Difractogramas de concretos preparados a base de arcillas.

Conclusiones

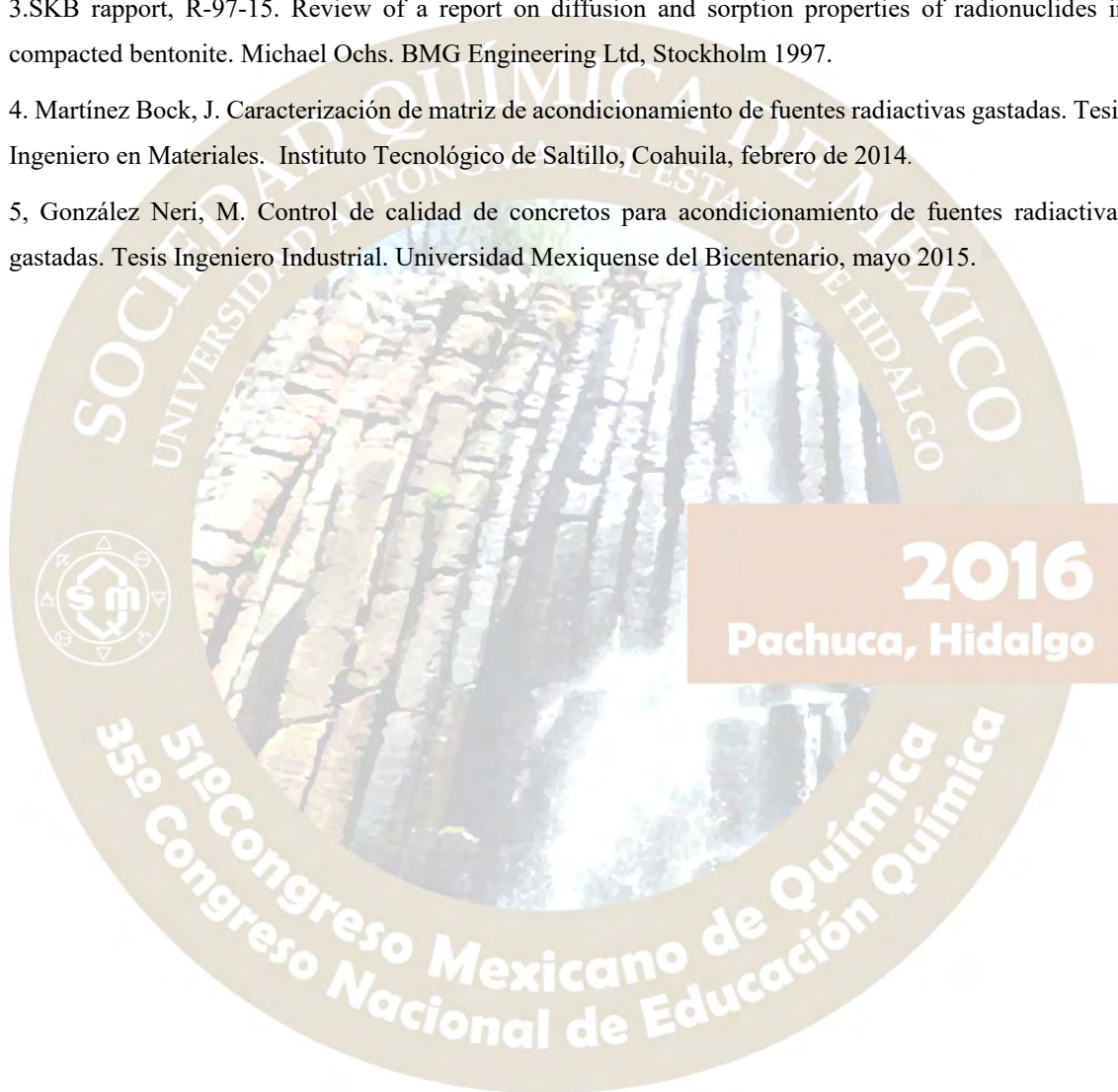
En base a su resistencia, porosidad y a que no se quiebran, lo más recomendable es utilizar concreto a base de vermiculita >1mm, con la siguiente formulación: cemento 39.7%, vermiculita >1mm 11.1% y agua 49.1%. Los concretos a base de vermiculita y arena pueden soportar una esfuerzo a la compresión mayor a 0.35 MPa (megapascales), el valor establecido por la norma NOM-019-NUCL-1995, para bultos de desechos radiactivos. Los concretos preparados con bentonita e illita no soportan temperaturas superiores a 50°C, pues se fragmentan.

Agradecimientos

Al ININ por darme la oportunidad de trabajar en sus instalaciones, y su apoyo económico, a la Dra. Fabiola Monroy Guzmán por brindarme la confianza y apoyo en esta investigación, al departamento de Desechos Radiactivos y laboratorios en donde me permitieron realizar los análisis para este proyecto.

Referencias.

1. Handling and Processing of Radiactive Waste from Nuclear Applications. Technical Reports Series No. 402. IAEA, Vienna, 2001.
2. EB201 –Diseño y Control de Mezclas de Concreto—1a Edición, 2004, Capítulo 5, 103- 134.
3. SKB rapport, R-97-15. Review of a report on diffusion and sorption properties of radionuclides in compacted bentonite. Michael Ochs. BMG Engineering Ltd, Stockholm 1997.
4. Martínez Bock, J. Caracterización de matriz de acondicionamiento de fuentes radiactivas gastadas. Tesis Ingeniero en Materiales. Instituto Tecnológico de Saltillo, Coahuila, febrero de 2014.
5. González Neri, M. Control de calidad de concretos para acondicionamiento de fuentes radiactivas gastadas. Tesis Ingeniero Industrial. Universidad Mexiquense del Bicentenario, mayo 2015.



QUÍMICA ORGANOMETÁLICA (QOME)

SÍNTESIS Y ANÁLISIS ESTRUCTURAL DE COMPUESTOS DE ESTAÑO (IV) DERIVADOS DE LIGANTES QUE CONTIENEN PIRIDOXAL

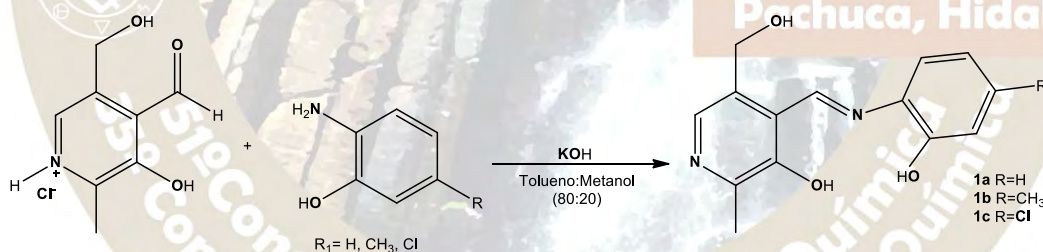
Sandra Eslava De Jesús, Elizabeth Gómez. Instituto de Química. Universidad Nacional Autónoma de México. Circuito Exterior, Ciudad Universitaria; Coyoacán, C.P. 04510, México, Cd. Mx. México. eligom@unam.mx

Introducción

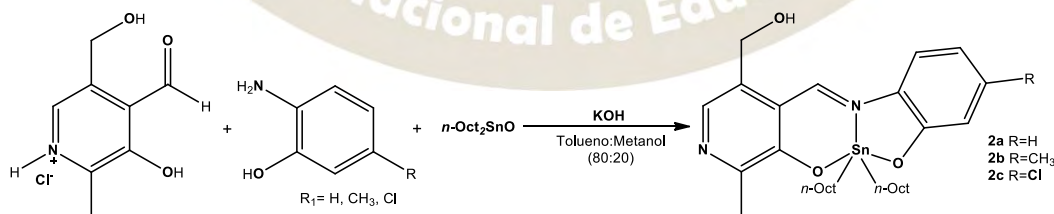
Durante las últimas décadas el interés en la síntesis de compuestos de organoestaño (IV) ha incrementado, debido a sus aplicaciones a nivel industrial como: aditivos, catalizadores, su uso en síntesis orgánica, así como estabilizadores de PVC, entre otras, por otra parte, es de particular interés la actividad biológica que presentan como antimicrobianos, anti-inflamatorios y citotóxicos,¹ esto es posible debido a la versatilidad que los compuestos de organoestaño (IV) presentan en su estructuras, en función de los ligantes con los que pueden estar coordinados.

Se han descrito varias estrategias de síntesis entre las que se encuentran el uso de ligantes biológicamente activos los cuales contienen grupos donadores y aceptores de puentes de hidrógeno, lo que permite una mejor solubilidad; en los últimos años se han investigado los derivados de vitaminas hidrosolubles del complejo B, destacando el piridoxal y sus complejos de di-*n*-butilestaño, obtenidos a partir de semicarbazidas y *o*-aminofenoles, los cuales presentan actividad antimicrobiana,^{2,3} así como derivados de piridoxamina y salicilaldehídos con sustituyentes de diversa naturaleza que poseen elevada actividad citotóxica en comparación al *cis*-platino hacia las líneas celulares humanas de cáncer U-251 (glioblastoma), PC-3 (próstata), K-562 (leucemia mielógena crónica), HCT-15 (colon), MCF-7 (mama), SKLU-1 (pulmón), y MDA-MB-231 (mama).⁴

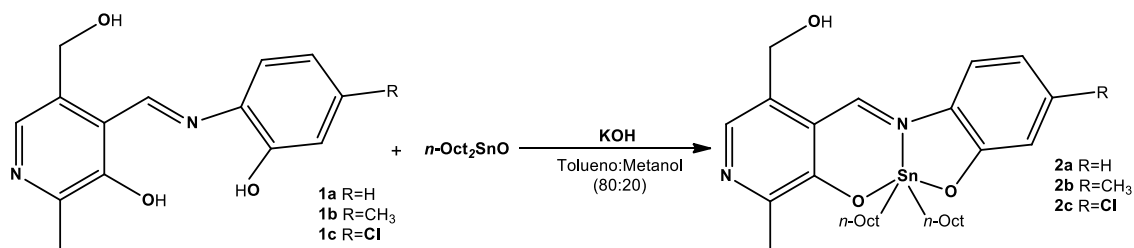
En el presente trabajo se presenta la síntesis de tres ligantes tridentados tipo base de Schiff (Esquema 1) y sus correspondientes compuestos pentacoordinados de estaño (IV) de di-octilestaño; sintetizados a partir de clorhidrato de piridoxal y *o*-aminofenoles sustituidos con grupos electrodonadores y electroattractores en posición cinco, utilizando una metodología sintética multicomponentes (Esquema 2), y la metodología que involucra la reacción entre la respectiva base de Schiff y óxido de di-octilestaño (Esquema 3). La caracterización de los complejos y sus bases de Schiff se realizó por medio de espectroscopia infrarroja, resonancia magnética nuclear de ¹H, ¹³C y ¹¹⁹Sn, así como por espectrometría de masas.



Esquema 1. Síntesis de los ligantes tridentados **1a-c** tipo base de Schiff.



Esquema 2. Síntesis de los complejos **2a-c**.



Esquema 3. Síntesis de los complejos **2a-c** a partir de los ligandos tridentados tipo base de Schiff **1a-c**.

Discusión de resultados

Síntesis

Al comparar las metodologías propuestas para la obtención de los complejos **2a-c**, se observa que la reacción multicomponentes proporciona mejores rendimientos en comparación a la ruta de síntesis que involucra la preparación de los ligandos **1a-c**. Con base en los rendimientos obtenidos en la formación de los complejos propuestos, se propone que la reactividad de los compuestos de partida para la formación de los compuestos de diorganoestaño está dado en el siguiente orden: $\text{Cl} > \text{CH}_3 > \text{H}$.

Caracterización por RMN.

En el espectro de RMN de ^1H y ^{13}C para los ligandos tridentados tipo base de Schiff **1a-c** se aprecian las señales esperadas para cada compuesto.

Por otra parte, para los complejos **2a-c**, en la región alifática se observan las señales correspondientes de los octilos unidos al centro metálico entre δ : 0.85-1.64. Adicionalmente se observa una señal simple para el metilo del residuo del anillo de piridoxal en δ : 2.38-2.43. En la región aromática correspondiente a δ : 6.65-7.53 se encuentran las señales esperadas del anillo aromático y piridínico. En el espectro de RMN ^{119}Sn se observó el desplazamiento en disolventes no coordinantes (CDCl_3) (δ : -188) y el desplazamiento en disolventes coordinantes ($\text{DMSO}-d_6$) (δ : -244) correspondiente a especies pentacoordinadas y hexacoordinadas en solución, respectivamente. Los desplazamientos en RMN de ^1H como de ^{13}C en los complejos se presentaron a frecuencias mayores en comparación a sus correspondientes ligandos tridentados, así mismo, los complejos con sustituyentes electroattractores presentan desplazamientos a mayor frecuencia en los espectros de ^{13}C , mientras que en ^1H se presentan a menores frecuencias al compararse con los complejos con grupos electrodonadores.

Caracterización por espectroscopia infrarroja y espectrometría de masas.

La espectrometría de masas (FAB^+) exhibe tanto para los compuestos **1a-c** como para los complejos **2a-c** el correspondiente ión molecular indicando la formación de compuestos monoméricos.

La espectroscopia infrarroja muestra para los compuestos **1a-c** la banda para la vibración armónica $\nu(\text{C}=\text{N})$ entre $1591\text{-}1619\text{ cm}^{-1}$, en cambio, complejos **2a-c** la banda de vibración $\nu(\text{C}=\text{N})$ en el intervalo comprendido entre $1581\text{-}1591\text{ cm}^{-1}$. Adicionalmente, se aprecia la vibración armónica $\nu(\text{Sn}-\text{C})$ en aproximadamente 595 cm^{-1} , así como la $\nu(\text{Sn}-\text{O})$ en el intervalo comprendido entre $532\text{-}547\text{ cm}^{-1}$ y la correspondiente a la vibración $\nu(\text{Sn}-\text{N})$ en aproximadamente $408\text{-}411\text{ cm}^{-1}$, estas últimas bandas sugieren la presencia de los complejos propuestos. Finalmente, el efecto del sustituyente en los complejos se aprecia en el desplazamiento de la banda de vibración $\nu(\text{C}=\text{N})$ a números de onda menores en el espectro de infrarrojo, comparados con su correspondiente base de Schiff, y la mayor diferencia en desplazamiento entre bases y complejos se debe al sustituyente electroattractor.

Materiales y métodos

Todos los reactivos utilizados son productos comerciales de Sigma-Aldrich Co. Los puntos de fusión se determinaron en un aparato de Fisher-Johns. Los espectros de Resonancia Magnética Nuclear de ^1H , ^{13}C y ^{119}Sn se obtuvieron de un espectrómetro Bruker Advance III de 300 MHz utilizando CDCl_3 o $\text{DMSO}-d_6$ como disolventes, empleando como referencia interna el tetrametilsilano (TMS), los desplazamientos químicos (δ) están expresados en ppm y las constantes de acoplamiento (J) en Hertz (Hz). Para los datos de RMN ^1H las señales se indican como singulete (s), doblete (d), triplete (t), cuadruplete (c) y multiplete (m). Los espectros de masas se determinaron en un aparato JEOL JMS-AX505 HA doble sector de geometría inversa usando la técnica de bombardeo de átomos acelerados (FAB^+) utilizando como matriz alcohol *p*-nitrobenzónico y los valores entre paréntesis indican la intensidad relativa al 100% del pico base donde los datos están expresados en unidades de masa-carga [m/z]. Los espectros de IR se determinaron

en un aparato Bruker Tensor 27 empleando la técnica de pastilla (KBr) para los compuestos **1a-c** y técnica de película para los compuestos **2a-c**, las absorciones están expresadas en cm^{-1} .

Conclusiones

Se realizó tanto la síntesis de tres ligantes tridentados tipo base de Schiff y sus correspondientes complejos de di-*n*-octilestano (IV) derivados de piridoxal y *o*-aminofenoles con sustituyentes electrodonadores y electroattractores en posición cinco, mediante de una reacción multicomponentes y una reacción en dos pasos, siendo la primera metodología la que proporciona mejores rendimientos para la obtención de los compuestos de di-*n*-octilestano (IV) en comparación con la síntesis en dos pasos, observándose el efecto de la naturaleza del sustituyente en la formación de los complejos con mejores rendimientos con el sustituyente electroattractor, siendo los complejos con este los que presentan a menores números de onda y desplazamientos, de IR y ^1H correspondientemente.

Referencias

1. Pettinari, C. J. *Organomet. Chem.* **2006**, 691, 1435–1436 .
2. Casas, J.S.; Rodríguez-Argüelles, M.C.; Russo, U.; Sánchez, A.; Sordo, J.; Vázquez-López, A.; Pinelli; Lunghi, P.; Bonati, A.; Albertini, R. *J. Inorg. Biochem.* **1998**, 69, 283-292.
3. Sonika, N.; Malhotra, R. *Phosphorus, Sulfur, Silicon Rel. Elem.* **2011**, 186, 1449-1459.
4. Galván-Hidalgo, J.M.; Gómez, E.; Ramírez-Apan, T.; Nieto-Camacho, A.; Hernández-Ortega, S. *Med. Chem. Res.* **2015**, 24, 3621-3631.

Síntesis y análisis estructural de compuestos de estaño (IV) derivados de ligantes que contienen piridoxal

Sandra Eslava De Jesús, Elizabeth Gómez. Instituto de Química. Universidad Nacional Autónoma de México. Circuito Exterior, Ciudad Universitaria; Coyoacán, C.P. 04510, México, Cd. Mx. México. eligom@unam.mx

Resumen

Se realizó la síntesis de tres ligantes tridentados tipo base de Schiff y sus correspondientes complejos pentacoordinados de estaño (IV) derivados de óxido de di-octilestano, clorhidrato de piridoxal y *o*-aminofenoles sustituidos en posición cinco con sustituyentes electrodonadores y electroattractores. La caracterización por medio de IR, RMN de ^1H , ^{13}C y ^{119}Sn , y EM, permitió realizar el análisis estructural y determinar la influencia de la naturaleza del sustituyente tanto en la formación como en las propiedades espectroscópicas de los complejos propuestos

SÍNTESIS, CARACTERIZACIÓN Y ESTUDIO DE REACTIVIDAD DE LÍQUIDOS IÓNICOS DERIVADOS DE METILIMIDAZOL PARA LA OBTENCIÓN DE CARBENOS *N*-HETEROCÍCLICOS DE METALES DE TRANSICIÓN

Ariyael Hernández Gerónimo ^{1a}, María Guadalupe Hernández Cruz ^{1b}, Gloria Sánchez Cabrera, ⁽²⁾ Francisco J. Zuno Cruz ⁽²⁾

1: Universidad Juárez Autónoma de Tabasco, a) División Académica de Ciencias Básicas. Carr. Cunduacán-Jalpa de Méndez km 1, C.P. 86690, Cunduacán, Tabasco. b) División Académica Multidisciplinaria de Jalpa de Méndez. Carr. Villahermosa-Comalcalco Km 27 s/n. C.P. 86205, Jalpa de Méndez, Tabasco. Tel (01993) 358 15 00 Ext. 5201

2: Centro de Investigaciones Químicas, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, carr. Pachuca-Tulancingo km 4.5, Cd. Universitaria, C.P. 42760, Pachuca, Hidalgo. Tel (771)7172000 Ext. 2202.

e-mail: ariyael_rsi@hotmail.com, mguadalupe.hernandez@ujat.mx, gloriasa@uah.edu.mx, fjzuno@uah.edu.mx

Resumen

El presente trabajo describe la síntesis y caracterización de complejos carbeno *N*-heterocíclicos de metales de transición como Ag y Cu. Estos complejos son derivados de líquidos iónicos que fueron preparados a partir de las reacciones de 1-metilimidazol con *p*-cloroanilina y *p*-bromoanilina, generando los líquidos iónicos cloruro y bromuro de 1-(4-aminofenil)-3-metil-imidazolio, [NH₂p-MeIm]Cl (**1**) y [NH₂p-MeIm]Br (**2**); que en reacción con el compuesto [Cu(NCCH₃)₄][BF₄] llevó a la obtención del complejo [Cu(NH₂p-MeIm)(X)] (X=Cl,Br).

INTRODUCCIÓN

Sin lugar a dudas la sustentabilidad del suministro de energía es uno de los mayores retos a los que se enfrenta la ciencia y la tecnología; por ejemplo, el incremento en la producción de emisiones de CO₂ que se acumula en la atmósfera ha provocado una creciente preocupación ^[1]. Es por ello que se requiere de forma inmediata encontrar estrategias para reducir las emisiones de CO₂ y el desarrollo de otras fuentes de energía. Es así como ha surgido gran interés en los líquidos iónicos (ILs), ya que se conoce que pueden jugar un importante papel como nuevos materiales para apoyar este tipo de procesos. Los estudios existentes se han enfocado en el desarrollo de ILs que pueden capturar CO₂ ^[2,3]; además existen diversas variantes de como los ILs pueden servir como sistemas captadores de CO₂, pero una de las más importantes es la funcionalización de uno de los sustituyentes del grupo imidazolio en donde la reacción de las aminas terminales con CO₂ genera carbamatos, un ejemplo se muestra en la figura 1 ^[4]. Los líquidos iónicos (ILs) son compuestos versátiles formados por un catión orgánico y un anión inorgánico, se encuentran en estado líquido a temperatura ambiente ^[5]. Además, los ILs derivados de 1-metilimidazol pueden ser precursores de carbenos los cuales son compuestos neutros divalentes en los que el átomo de carbono posee tan solo seis electrones en su capa de valencia; debido a esta peculiar característica durante mucho tiempo fueron considerados como especies intermediarias muy reactivas hasta que finalmente consiguieron aislarse y caracterizarse como compuestos estables. Además de la estabilización aportada por los sustituyentes, los carbenos también se pueden estabilizar mediante la formación de complejos de metales de transición. La sinergia entre estas dos especies es casi perfecta ya que el metal posee orbitales ocupados y vacantes con simetría idónea para interactuar con los orbitales frontera de los carbenos. En la literatura se puede encontrar una gran cantidad de complejos organometálicos con diferentes metales y estados de oxidación que presentan características muy variadas. Sin embargo, existen más variantes a explorar, como la solubilidad, viscosidad y estabilidad. Es así como desde el punto de vista de la química organometálica, el empleo de metales de transición y ILs podría permitir un diferente comportamiento en la reactividad de este tipo de compuestos. De ahí la relevancia de realizar estudios de reactividad para la obtención de nuevos compuestos derivados de metales de transición que contengan en su estructura ligandos derivados de líquidos iónicos funcionalizados con aminas, que pudieran tener una potencial aplicación en reacciones de captura de CO₂ ^[6,7].

OBJETIVO GENERAL

Sintetizar líquidos iónicos derivados de imidazol a partir de anilinas *p*-halogenadas y estudiar su reactividad con metales de transición para la obtención de carbenos metálicos *N*-heterocíclicos.

OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- 1) Sintetizar a los líquidos iónicos cloruro de 1-(4-aminofenil)-3-metil-imidazolio [NH₂p-MeIm]Cl (**1**) y bromuro de 1-(4-aminofenil)-3-metil-imidazolio [NH₂p-MeIm]Br (**2**) a partir de las reacciones de 1-metilimidazol con *p*-cloroanilina y *p*-bromoanilina.
- 2) Estudiar la reactividad de **1** y **2** con Ag₂O y [Cu(NCCH₃)₄][BF₄] para la síntesis de carbenos metálicos.

- 3) Caracterizar los compuestos sintetizados mediante las técnicas espectroscópicas habitualmente utilizadas como RMN de ^1H y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, espectroscopia Infrarroja (IR), espectrometría de masas, y si es posible mediante difracción de rayos X de monocristal.

MATERIALES Y MÉTODOS

Las reacciones que se describen en este trabajo fueron realizadas bajo atmósfera inerte en una línea doble de vacío- N_2 y algunas de ellas en una caja de guantes bajo atmosfera inerte.

Síntesis de los ILs $[\text{NH}_2\text{p-MeIm}]\text{Cl}$ (**1**) y $[\text{NH}_2\text{p-MeIm}]\text{Br}$ (**2**)

Se mezcló *p*-cloroanilina y 1-metilimidazol en THF como disolvente, la mezcla se puso a reflujo por 15 horas obteniéndose el ligante **1**. Para la síntesis de **2** se siguió el mismo método de preparación que para **1**, usando como materia de partida la *p*-bromoanilina.

Desprotonación del ligante **1** para formar el carbeno.

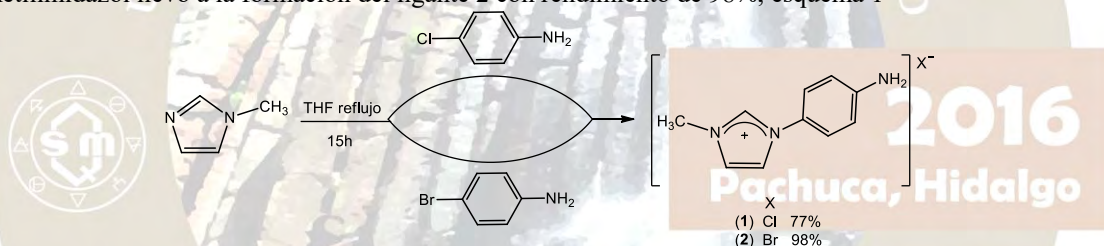
En un Schlenk que contenía el ligante **1** se adicionó KO^tBu , con estequiometría 1:1.2 respectivamente. La mezcla se disolvió en THF y se puso en agitación durante 1h, lo que permitió sintetizar el carbeno **3**.

Síntesis de complejos NHC-Cu

Al Schlenk que contenía la especie **3** se le adicionó el complejo de cobre $[\text{Cu}(\text{NCCH}_3)_4][\text{BF}_4]$ (en una relación estequiométrica 2:1), se dejó en agitación durante 18h a temperatura ambiente, se cubrió de la luz y posteriormente la mezcla se filtró con cánula y percoló con Celita, el filtrado se evaporó, lo que permitió obtener el complejo **4**.

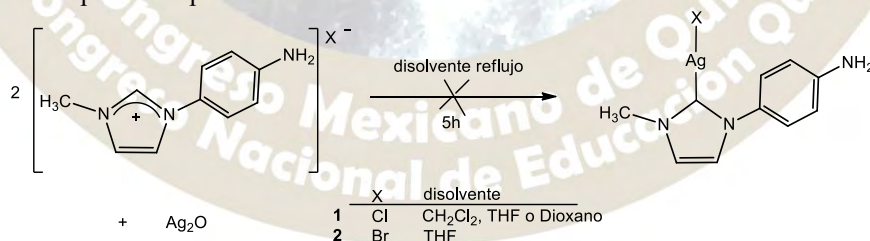
RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La síntesis de los líquidos iónicos (ILs) se logró mediante la reacción de 1-metilimidazol y 4-cloroanilina con una relación estequiométrica 1:1, a reflujo de THF durante 15 horas lo que permitió obtener el ligante **1** con un rendimiento de 77%. Siguiendo el mismo procedimiento, la reacción de 4-bromoanilina con 1-metilimidazol llevó a la formación del ligante **2** con rendimiento de 98%, esquema 1



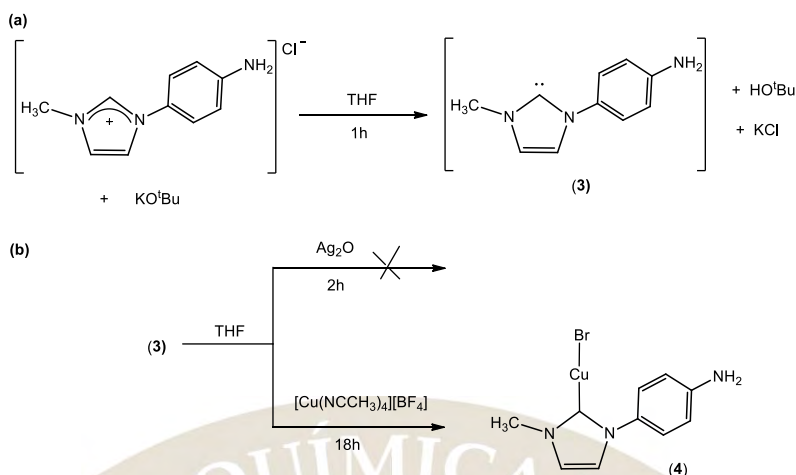
Esquema 1. Síntesis de los ILs **1** y **2**.

También se estudió la reacción de Ag_2O con los líquidos iónicos respectivos (**1** y **2**) bajo las condiciones mostradas en el esquema 2, para obtener a los carbenos de plata; sin embargo, bajo estas condiciones no se obtuvieron los compuestos esperados.



Esquema 2. Reactividad de **1** o **2** con Ag_2O .

Por lo tanto, se decidió cambiar el método de activación del IL para la obtención del carbeno, así se llevó a cabo la reacción de **1** con KO^tBu para la obtención de **3** (esquema 3a). La especie **3** se hizo reaccionar por un lado con Ag_2O y por otro con el compuesto $[\text{Cu}(\text{NCCH}_3)_4][\text{BF}_4]$, en el primer caso no fue posible obtener resultados favorables. Mientras que para el segundo si fue posible observar reacción y se propone, de acuerdo a su caracterización espectroscópica por RMN, la formación del compuesto **4** (esquema 3b). También se llevó a cabo el cambio de contra ion de los compuestos **1** y **2** empleando tetrafluoroborato de sodio $\text{Na}[\text{BF}_4]$, esto con el objetivo de analizar si el cambio de contra ion cambia la reactividad de los ILs frente a los compuestos de Ag y Cu, estudio que se encuentra en proceso.



Esquema 3. Reactividad de **1** con KO^tBu para la síntesis de **3**.

CONCLUSIONES

Se sintetizaron y caracterizaron estructuralmente en solución por RMN de ¹H y ¹³C e IR dos nuevos líquidos iónicos derivados de imidazol (**1** y **2**). Fue posible empezar a estudiar la reactividad de estos compuestos con Ag^(I) y Cu^(I) para la síntesis de carbenos metálicos *N*-heterocíclicos; encontrando que bajo las condiciones empleadas no fue posible obtener carbenos de plata, pero si fue posible la síntesis de un compuesto de tipo carbeno de cobre, cuyo estudio deberá ser concluido posteriormente. Asimismo en el intento por sintetizar complejos carbénicos de metales de transición se realizaron pruebas de cambio de contraión de los iones halogenuro en los compuestos **1** y **2** por el ion BF₄⁻. Estos estudios preliminares han dado paso a realizar más pruebas para encontrar las condiciones óptimas de síntesis y posteriores estudios de reactividad.

BIBLIOGRAFIA

- [1] M. Smiglak, J. M. Pringle, X. Lu, L. Han, S. Zhang, H. Gao, D. R. MacFarlane, R. D. Rogers, *Chem. Commun.*, **2014**, *50*, 9228-9250.
- [2] J. M. Pandolfi, S. R. Connolly, D. J. Marshall, A. L. Cohen, *Science*, 2011, *333*, 418-422.
- [3] D. R. MacFarlane, N. Tachikawa, M. Forsyth, J. M. Pringle, P. C. Howlett, G. D. Elliott, J. H. Davis, M. Watanabe, P. Simon and C. A. Angell, *Energy Environ. Sci.*, 2014, *7*, 232-250.
- [4] E. D. Bates, R. D. Mayton, I. Ntai and J. H. Davis, *J. Am. Chem. Soc.*, 2002, *124*, 926-927.
- [5] a) J. P. Hallett, T. Welton, *Chemical Reviews*, **2011**, *111*, 3508-3576. b) S.T. Handy, *Ionic liquids—Classes and properties*, **2011**, 1-5, 153-170. [Versión Adobe Digital editions]. DOI: 10.5772/853.
- [6] J. Zhang, S. Zhang, K. Dong, Y. Zhang, Y. Shen and X. Lv, *Chem. – Eur. J.*, 2006, *12*, 4021-4026.
- [7] Y. Zhang, S. Zhang, X. Lü, Q. Zhou, W. Fan and X. Zhang, *Chem. – Eur. J.*, 2009, *15*, 3003-3011.

COMPUESTOS ORGANOMETÁLICOS DE RH E IR CON LIGANTES DEL TIPO HETEROESCORPIONATOS

Miguel Angel Castillo M.^{1a,b}, Verónica Salazar P.^{2a,b}, Daniel Mendoza E.^{3a,b}, Simplicio González M.^{4ab}, Arian Espinosa R.^{5c}, Karina Alemán A.^{6a,c}, Esteban Rueda S.^{7a,c}, Rosa A. Vázquez G.^{8a,d} y José C. Alvarado M.^{9f}

^aUniversidad Autónoma del Estado de Hidalgo. ^bÁrea Académica de Química. ^cÁrea Académica de Computación y Electrónica. ^dÁrea Académica de Ciencias de la Tierra y Materiales. Mineral de la Reforma, C.P. 42076. Hidalgo, México.

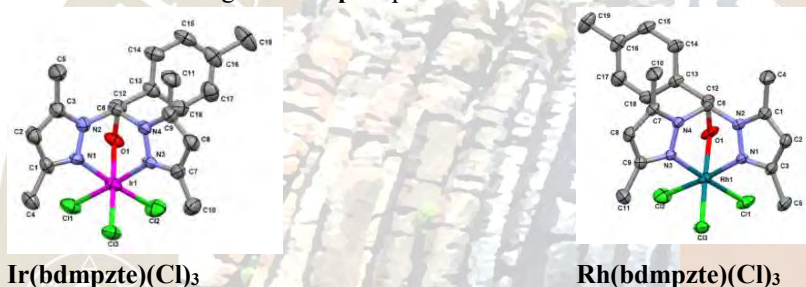
^eCentro de Investigaciones en Óptica, A.C. Loma del Bosque 115, Lomas del Campestre, 37150 León, Gto.

^fDepto. de Química, División de Ciencias Naturales y Exactas, Campus Guanajuato, Universidad de Guanajuato, Cerro de la Venada s/n, Col. Pueblito de Rocha. Guanajuato, Gto., C.P. 36040, México.

Correo electrónico: ¹ miguel_castillo.09@outlook.com, ² salazar@uaeh.edu.mx

Resumen

El ligante del tipo heteroescorpionato 2-bis(3,5-dimetilpirazol-1-il)-1-p-toliletanol (**bdmpzte**) se sintetizó a partir de la reacción del bis(3,5-dimetilpirazol-1-il)metano desprotonado con el *p*-metil benzaldehído. El ligante **bdmpzte** se hizo reaccionar con $\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{Cl})_3$ e $\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{Cl})_3$ para obtener los complejos **Rh(bdmpzte)Cl₃** e **Ir(bdmpzte)Cl₃**, respectivamente. Mediante estudios de difracción de rayos X de monocristal se determinó la estructura molecular de los compuestos **Rh(bdmpzte)Cl₃** e **Ir(bdmpzte)Cl₃**. En los complejos se observa que el centro metálico se encuentra hexacoordinado adoptando una geometría octaédrica donde el ligante **bdmpzte** presenta un modo de coordinación tridentado (Figura 1).



Ir(bdmpzte)(Cl)₃

Rh(bdmpzte)(Cl)₃

Figura 1. Estructura molecular de los compuestos **Ir(bdmpzte)Cl₃** y **Rh(bdmpzte)Cl₃** determinada por difracción de X de rayos de monocristal.

Introducción

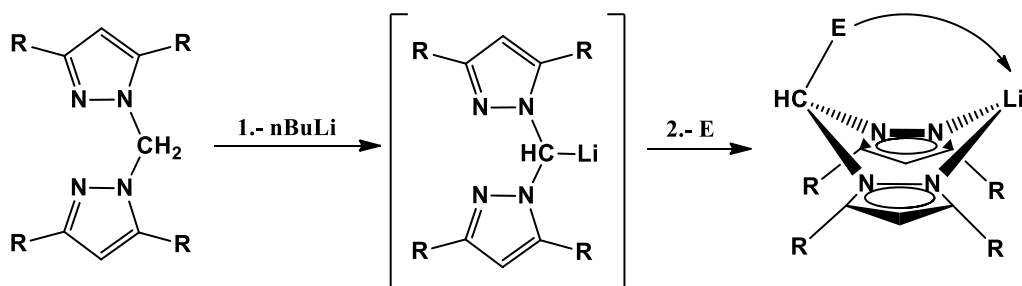
Los ligantes escorpionato sintetizados por primera vez por Trofimenko en los años 60', han demostrado ser bastante eficientes en presencia de metales de transición, cuyos complejos presentan una importante aplicación dentro de la química de coordinación y la química organometálica.[1]

Se conocen dos tipos de ligantes escorpionato:

- Homoescorpionatos: en los cuales en grupo R pseudo-axial es otro grupo pirazolil (pz^x) idéntico a los dos grupos pz^x puente.
- Heteroescorpionatos: donde el grupo R' pseudo-axial es diferente a pz^x , los heteroescorpionatos también incluyen ligantes donde el grupo R es otro grupo pirazolilo (pz^y) diferente de pz^x .

Una de las ventajas sobre la utilización de este tipo de plataformas es la facilidad de sintetizar ligantes poli-funcionales, a partir de dos grupos pirazolilo unidos a un átomo de boro o bien partiendo de pirazolil alcano e incorporando otros ligantes relevantes como carboxilos, alcoholes o grupos aromáticos.

Uno de los métodos utilizado por Otero y colaboradores es la litación del bis(pirazol-1-il)metano, seguido de la reacción con un electrófilo, que incorporaría el grupo E con capacidad de coordinación, en el grupo metileno puente (Esquema 1). En este caso es necesario que ambas posiciones 5 de los anillos de pirazol estén sustituidas. Mediante esta ruta de síntesis, se han sintetizado numerosos ligantes del tipo heteroescorpionatos.[2][3]



Esquema 1.-Generación de ligantes Heteroscorpionatos por el método reportado por Otero y col.

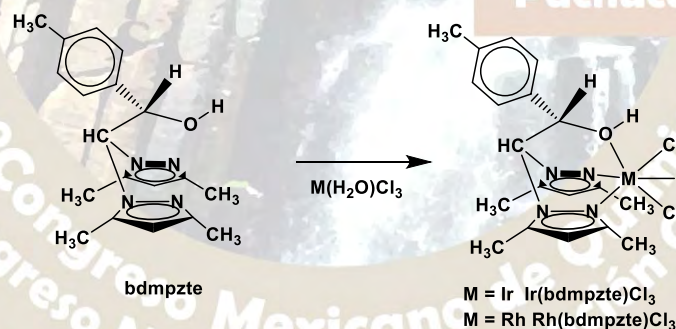
Ligantes heteroscorpionatos del tipo bis(pyrazol-1-yl)-metano que contienen centros estereogénicos.

Con base en lo anterior se ha demostrado que los ligantes heteroscorpionatos quirales derivados de bis(pyrazol-1-il) metano se pueden preparar a mediante los siguientes métodos de síntesis:[2][3][4]

- A partir del uso de dos grupos pirazolilo con grupos donantes unidos al átomo de carbono puente. Este método conduce a mezclas racémicas de ligantes trípode de bis(pyrazol-1-il)acetato.
- El uso de un heterociclo enantiopuro para obtener un bis(pyrazol-1-il)metano o un carbonilo o sulfinil-bis(pyrazol) y la subsecuente introducción de una tercera especie coordinante al puente metilénico.
- Por último método se corresponde a la introducción de un sustituyente quiral unido al puente metino.

Discusión de resultados

En este trabajo se presenta el estudio de la capacidad coordinante del ligante 2-bis(3,5-dimetilpirazol-1-il)-1-*p*-toliletanol (**bdmpzte**) con los complejos de $\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})_3\text{Cl}_3$ y $\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_3\text{Cl}_3$ (Esquema 2) con el objetivo de estudiar su reactividad de los complejos obtenidos en procesos de activación de moléculas pequeñas.



Esquema 2.- Síntesis de los complejos $\text{Ir}(\text{bdmpzte})\text{Cl}_3$ y $\text{Rh}(\text{bdmpzte})\text{Cl}_3$.

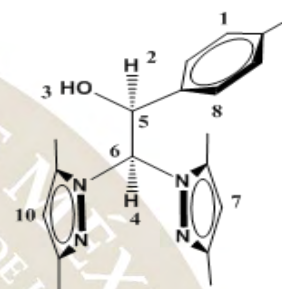
El producto de la reacción entre el ligante 2-bis(3,5-dimetilpirazol-1-il)-1-*p*-toliletanol (**bdmpzte**) con el complejo de $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{Cl})_3]$ se caracterizado por RMN de ^1H en CDCl_3 . El compuesto formado es bastante inestable en este disolvente por lo tanto los desplazamientos químicos observados se compararon con el ligante de partida (Tabla 1). En el espectro de RMN de ^1H del complejo de Rodio se observan las señales características correspondientes a los dos anillos de pirazol en 6.32 y 6.34 ppm, la señal característica de C-H del metano puente en 5.8 ppm y las señales de CH del anillo aromático a 7.1 y 7.3 ppm. Finalmente los correspondientes grupos CH_3pz y CH_3 de toliolo se observan en 1.74, 2.32, 2.39, 2.68 y 2.85 ppm, respectivamente. Respecto al complejo de Iridio, la caracterización por RMN de ^1H muestra los siguientes desplazamientos químicos: dos anillos de pirazol en 6.32 y 6.21 ppm, la señal característica de C-H del metano puente en 5.9 ppm y las señales de CH del anillo aromático a 7.27 y 7.03 ppm. Finalmente los

correspondientes grupos $\text{CH}_{3\text{pz}}$ y CH_3 toliilo se observan en 1.76, 2.27, 2.48, 2.72 y 2.87 ppm, respectivamente.

De los dos compuestos organometálicos se obtuvieron cristales adecuados para su análisis por difracción de rayos X de monocristal. En la Figura 1 se muestra la estructura molecular de los compuestos de Ir y Rh. El grupo hidroxilo presente en ambos complejos se coordina al centro metálico sin perder el átomo de H, de aquí que el grupo hidroxilo ocasiona la inestabilidad en solución, por tanto este se desprende fácilmente del centro metálico dejando una vacante libre y deteriorarse en muy poco tiempo.

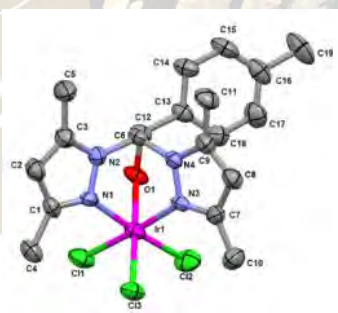
Tabla 1.- Datos de RMN de ^1H y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de **bdmpzte**.

^1H δ (ppm)	^{13}C δ (ppm)
5.04 (s, 1H, H ³)	126.62 (s, 1C, C ⁸)
5.63 (s, 1H, H ²)	128.80 (s, 1C, C ¹)
5.86 (s, 1H, H ⁴)	74.12 (s, 1C, C ⁵)
5.88 (s, 2H, H ⁷ , H ¹⁰)	74.27 (s, 1C, C ⁶)



bdmpzte

El estudio de difracción de rayos X de monocristal llevado a cabo para estos compuestos confirma la adopción de una estructura molecular en estado sólido análoga a la que se encuentra en disolución. En la Figura 1 se muestran las representaciones ORTEP de las mismas. Como se puede observar, los complejos poseen una simetría pseudo-octaédrica. Las distancias de enlace y ángulos de enlace se muestran en la tabla 2.



(a)



(b)

Figura 1. Estructura molecular de los compuestos **Ir(bdmpzte)Cl₃** -(a) y **Rh(bdmpzte)Cl₃**-(b) determinada por difracción de X de rayos de monocristal.

Tabla 2.- Distancias y ángulos de enlace para los compuestos Rh(bdmpzte)Cl₃ y Ir(bdmpzte)Cl₃, respectivamente.

Rh(bdmpzte)Cl ₃				Ir(bdmpzte)Cl ₃			
Distancias de enlace		Ángulos de enlace		Distancias de enlace		Ángulos de enlace	
Rh1-Cl3	2.289(1)	Cl3-Rh1-Cl1	92.49(4)	Ir1-Cl3	2.345(3)	Cl3-Ir1-Cl2	92.7(1)
Rh1-Cl2	2.324(1)	Cl3-Rh1-Cl2	92.85(4)	Ir1-Cl2	2.315(3)	Cl3-Ir1-Cl1	89.2(1)
Rh1-O1	2.110(3)	Cl3-Rh1-O1	177.97(8)	Ir1-O1	2.105(8)	Cl3-Ir1-O1	88.5(2)
Rh1-N3	2.044(3)	Cl3-Rh1-N3	90.91(8)	Ir1-N3	2.051(7)	Cl3-Ir1-N3	91.7(2)
O1-H1A	0.820(3)	Cl3-Rh1-N1	92.44(8)	O1-H1A	0.820(6)	Cl3-Ir1-N1	174.3(2)
O1-C12	1.425(5)	Cl1-Rh1-Cl2	88.89(4)	O1-C12	1.43(1)	Cl2-Ir1-Cl1	92.7(1)

Conclusiones

El ligante **bdmpzte** se caracterizó mediante de RMN de ¹H y ¹³C. La estructura molecular de los compuestos Rh(bdmpzte)Cl₃ e Ir(bdmpzte)Cl₃, fue determinada por difracción de rayos X de monocristal, donde se observa que el ligante **bdmpzte** actúa de modo tridentado y el centro metálico se encuentra hexacoordinado adoptando una geometría octaédrica.

Bibliografía

- [1] Pettinari, C. en "Scorpionate II, Chelating Borate Ligands", Imperial College Press, London, 2008
- [2] Antonio Otero, Juan Fernández-Baeza, Agustín Lara-Sánchez, Juan Tejeda, Luis Fernando Sánchez-Barba, Eur. J. Inorg. Chem. 2008, 5309–5326
- [3] A. Otero, J. Fernández-Baeza, A. Antiñolo, J. Tejeda, A. Lara-Sánchez, A Dalton Trans. 2004, 1449
- [4] A. Otero. Fernandez-Baeza, J. Tejeda, J. Antiñolo, A. Carrillo-Hermosilla, F. Diez-Barra, E. Lara-Sánchez, A. Fernandez-Lopez, M. Lafranchi, M. Pellingheli, M. A. J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1999, 3537.

EFFECTO DEL DISOLVENTE DE CATALIZADORES ORGANOMETÁLICOS DE RODIO(I) CON CARBENOS *N*-HETEROCÍCLICOS Y TRIFENILFOSFINA COMO LIGANTES EN LA REACCIÓN DE HIDROSILILACIÓN DE UNA CETONA α, β -INSATURADA

Barrueta Morales, Horacio Marcelo; Rivera Martínez, María Guillermina.

Unidad de Investigación Multidisciplinaria, Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán, Campo Cuatro, UNAM, Carretera Cuautitlán-Teoloyucan Km. 2.5, San Sebastián Xhala, Cuautitlán Izcalli, Estado de México, México, C.P. 54714. e-mail: grm@unam.com.

Resumen

Se presenta el estudio de la reacción de hidrosililación homogénea de 4-fenil-3-buten-2-ona con trietilsilano (Et_3SiH) en condiciones de atmósfera inerte (N_2) y calentamiento de 105°C . Se utilizaron como catalizadores dos complejos de rodio (I) con ligante carbeno *N*-heterocíclico, uno funcionalizado con urea y otro sin funcionalizar, en disolventes con diferente polaridad y constante dieléctrica como metanol, 2-propanol, acetonitrilo y tolueno. Se observaron cambios tanto en actividad como en selectividad catalítica.

Introducción

Este trabajo es parte del proyecto, “Reconocimiento molecular en catálisis”, consiste en estudiar el efecto que tiene el disolvente en la catálisis de hidrosililación homogénea con un catalizador organometálico funcionalizado con un grupo donador de hidrógeno, como es el grupo urea, y un sustrato aceptor de hidrógeno como lo es 4-fenil-3-buten-2-ona.

Los catalizadores utilizados son de fórmula general $[\text{RhCOD}(\text{CNH})\text{PPh}_3]\text{SO}_3\text{CF}_3$ (COD = 1,5-ciclooctadieno, CNH = carbeno *N*-heterocíclico), uno funcionalizado con urea (CFU) para favorecer la interacción con sustratos aceptores de hidrógeno mediante reconocimiento molecular, otro no funcionalizado (CNF) (figura 1) para que sirva de control en los experimentos.

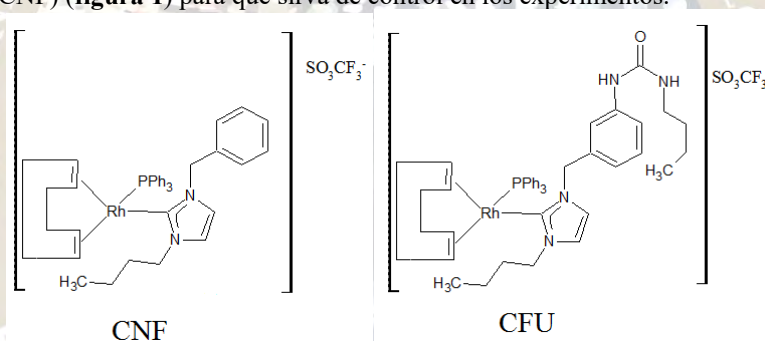


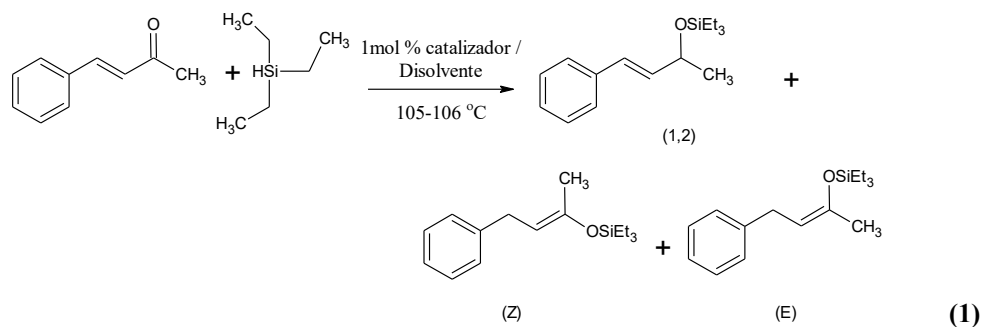
Figura 1. Complejos de rodio utilizados como catalizadores.

En el grupo de investigación donde se desarrolló el trabajo, se ha diseñado y sintetizado el ligante carbeno *N*-heterocíclico funcionalizado con urea y su coordinación a rodio(I) en complejos neutros. Sin embargo, se ha observado que complejos iónicos presentan mayor actividad que sus análogos neutros en catálisis^[1], de ahí que se optó por desarrollar la síntesis y caracterización del complejo iónico funcionalizado con urea^[2] que se usó en el presente trabajo.

Es conocido que la formación de puentes de hidrógeno es sensible al medio.^[3] Combinando las propiedades de los metales y los puentes de hidrógeno, comúnmente utilizado en la química de las especies biológicas, los sitios activos de las metaloenzimas muestran generalmente interacciones de puente de hidrógeno, los cuales mejoran las propiedades de los complejos metálicos^[4, 5]. El reconocimiento molecular ha sido ampliamente aplicado en química metalúrgica de sensores, bioinorgánica, medicinal, etc.,^[6] pero muy poco en catálisis, de ahí la importancia de contribuir con conocimiento en el área.

Metodología

La reacción catalítica se muestra en la ecuación 1.



Se utilizaron 1.195145×10^{-5} mol del catalizador CNF y 1.05162×10^{-5} mol del CFU. La 4-fenil-3-buten-2-ona y el trietilsilano se ocuparon en una relación molar 100 veces mayor a la correspondiente de los catalizadores, además de 10 mL de cada disolvente. Con la finalidad de no tener intervenciones externas, la reacción se mantuvo en un baño de arena a $105\text{-}106^\circ$ bajo atmósfera inerte mediante la técnica Schlenk con una línea doble vacío/nitrógeno y disolventes secos.^{13, 71} Los disolventes fueron metanol, 2-propanol, acetonitrilo y tolueno.

Los experimentos se realizaron por triplicado para verificar su reproducibilidad, mientras que los tiempos de seguimiento de reacción (2 y 24h) por resonancia magnética nuclear de protón (RMN de ^1H) fueron seleccionados con base a experimentos previos de nuestro grupo de investigación.¹⁸¹

Resultados y Discusión

Los productos obtenidos (ecuación 1) fueron identificados con base a lo reportado en la literatura,¹⁹¹ las señales de RMN de ^1H se muestran en la figura 2.

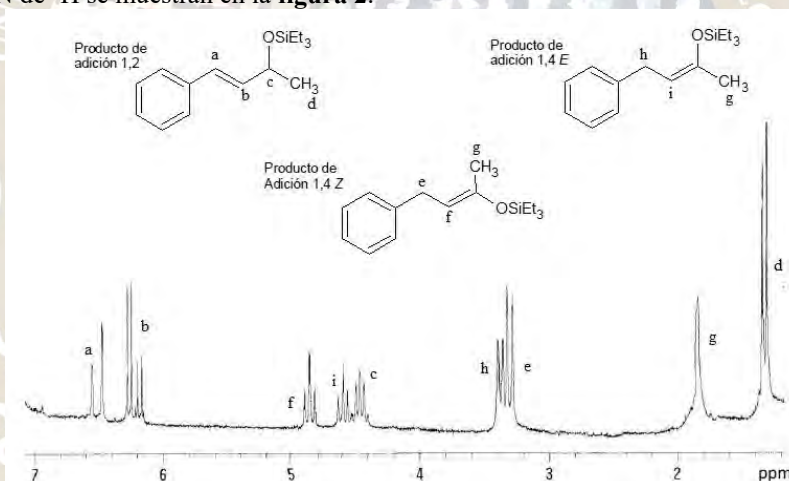


Figura 2. Espectro de ^1H RMN para los productos de la hidrosililación de la cetona 4-fenil-3-buten-2-ona.

Los resultados obtenidos se muestran en la tabla 1. Se observan cambios en actividad y selectividad catalítica, destaca el 2-propanol con tiempos de reacción de 2h a comparación de los otros que presentan tiempos de 24 horas o más, se tiene principalmente la formación del producto de adición 1,4 de ambos isómeros con una relación entre ellos casi equimolar; el tolueno por su parte, favorece la ruta de formación del producto de adición 1,2 con rendimiento por encima del 60%. Por otra parte, el metanol con una eficiencia menor al 50% forma los tres posibles productos de reacción sin tener un producto mayoritario, aquí la única diferencia la produce el catalizador, el complejo CFU favorece la formación del producto de adición 1,2 y el isómero Z del producto de adición 1,4. Por último, el disolvente acetonitrilo no favoreció la reacción de hidrosililación, posiblemente debido a su capacidad coordinante en complejos organometálicos y obstruye la ruta de la reacción, ya que con el complejo CFU no se llevó a cabo y con el complejo CNF se observa una eficiencia de 34%, demostrando la inestabilidad de la ruta con este disolvente.

Tabla 1. Efecto del disolvente en la Hidrosililación de la cetona 4-fenil-3-buten-2-ona.

Disolvente	Catalizador	Reacción después de 24h (Relación molar)			% de Eficiencia (Desviación Estándar (σ)*)
		Z	E	[1,2]	
Metanol	CNF	1	0.90	1.333	43.41±7.42
	CFU	1	0.25	1.20	49.62±5.95
2-Propanol	CNF	1	1.43	0.50	100.00±0.00**
	CFU	1	0.87	0.22	100.00±0.00
Acetonitrilo	CNF	1	0.41	0.30	34.20±26.40
	CFU	Trazas	-	-	-
Tolueno	CNF	0.20	0.15	1	75.58±11.92
	CFU	1	1.41	2.58	81.54±11.91

CFN: Catalizador no Funcionalizado, CFU: Catalizador Funcionalizado con Urea. *Con relación al % de Eficiencia. ** 2h de reacción.

Conclusiones

Se concluye que el disolvente tiene una influencia en la reacción de hidrosililación homogénea, favoreciendo y disminuyendo el reconocimiento molecular entre los sustratos y el catalizador dependiendo de las características del mismo. Disolventes coordinantes no favorecen la reacción.

Referencias

- [1] G. Rivera, R.H. Crabtree, *J. of Mol. Cat. A*. 222 (2004) 59-73.
- [2] H. Barrueta. 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] J. Robles. *Rec. molecular: Diseño y síntesis de una nueva familia de módulos estructurales*. Instituto de Productos naturales y Agrobiología. Tesis de Doctorado, Universidad de la Laguna. España, 1997.
- [5] A. S. Borovik, *Acc. Chem. Res.* 39 (2005) 54.
- [6] D. Natale, J. Maraque-Rivas, *Chem. Comm.* (2008) 425.
- [7] D.D. Perrin, W.L.F. Armarego. *Purification of Laboratory Chemicals*. 3° Ed. Pergamon Press. Oxford. 1988.
- [8] J. Arévalo. *Estudio catalítico de compuestos catiónicos de Rodio (I) con ligantes carbeno N-heterocíclicos funcionalizados con urea y amida*. Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán, UIM. Tesis de Licenciatura, Universidad Nacional Autónoma de México, México. 2014.
- [9] I. Ojima, T. Kogure, *Organometallics* 1 (1982) 1390-1399.

QUÍMICA ORGÁNICA(QORG)

SÍNTESIS DE COMPUESTOS BIFUNCIONALES DERIVADOS DE LA DIAMINA (11*R*,12*R*)-DIAMINO-9,10-DIHI-DRO-9,10-ETANOANTRACENO ENANTIOMERICAMENTE PURA Y SU APLICACIÓN EN SÍNTESIS ASIMÉTRICA

Ángel de Jesús Castañeda Ruiz,^a Gabriela Huelgas,^a Daniel Chávez,^b y Cecilia Anaya de Parrodi^a.

^aDepartamento de Ciencias Químico-Biológicas de la Universidad de las Américas Puebla, Santa Catarina Mártir, 72810 Cholula, México. +(52) 222-2292000 ext. 5203; e-mail gabriela.huelgas@udlap.mx.

^bCentro de Graduados e Investigación en Química, Instituto Tecnológico de Tijuana. Apartado Postal 166, Tijuana, B.C. 22000 México.

RESUMEN:

El presente trabajo describe la síntesis de tres nuevos organocatalizadores que poseen como esqueleto carbonado la (11*R*,12*R*)-diamino-9,10-dihidro-9,10-etanoantraceno enantioméricamente pura y su posterior bifuncionalización, mediante la formación de una sulfonamida primeramente y por otra parte una base de Schiff. Posteriormente, se evaluara la enantioselectividad de los organocatalizadores sintetizados en la reacción aldólica modelo, dicha enantioselectividad será determinada por cromatografía de líquidos de alta resolución (HPLC) empleando columnas quirales.

INTRODUCCIÓN:

El uso de la síntesis asimétrica ha mostrado ser una herramienta esencial para la formación de un solo enantiómero o diastéromero específico, siendo considerada un proceso elemental en la química moderna y sobretodo en el campo de la farmacéutica, ya que los diferentes enantiómeros o diastéromeros de una molécula regularmente poseen actividad biológica diferente.¹

El uso de catalizadores inicio con la ambición de disminuir la energía de activación para aumentar el rendimiento de una reacción química, sin embargo, los primeros catalizadores contenían en su estructura química átomos metálicos.² La mayoría de éstos eran empleados para reacciones como reducción con níquel de Raney, producción de polímeros con Ziegler-Natta, metátesis con Hoveyda-Grubbs y dehidrogenación con óxido de hierro (III). No obstante, reacciones del tipo formación enlace C-C y su aplicación en la producción de compuestos β-hidroxi carbonilo mediante reacciones del tipo aldólica, nitro-aldol (reacción de Henry), Mannich (amino alquilación) y Knoevenagel con catalizadores metálicos no mostraban buen desempeño.³

Por el gran potencial de las reacciones anteriores, se busca el desarrollo de organocatalizadores que favorezcan el producto de reacción, así como las condiciones de ésta y reduzcan el impacto ambiental en comparación con aquellos que contienen metales de transición en su estructura.

Shibasaki⁴ reporta el uso de bases de Shift en la reacción aldólica asimétrica utilizando esteres α-tioisocianatos y arilcetonas obteniendo rendimientos de 99% y *ee* de hasta 98% **Figura 1**.

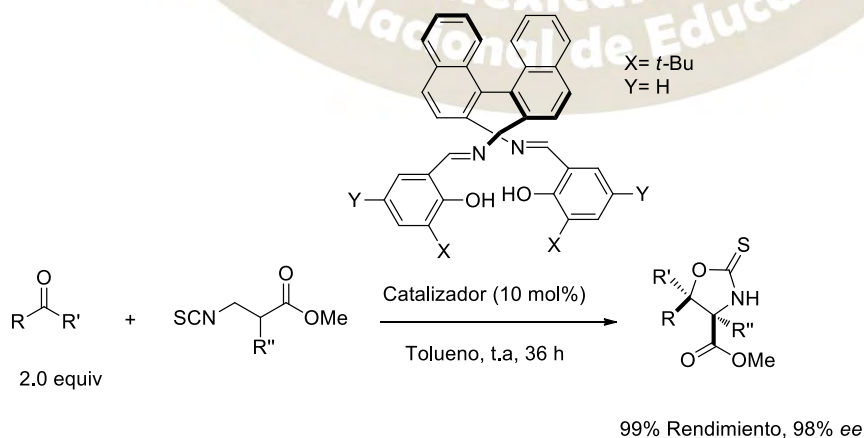
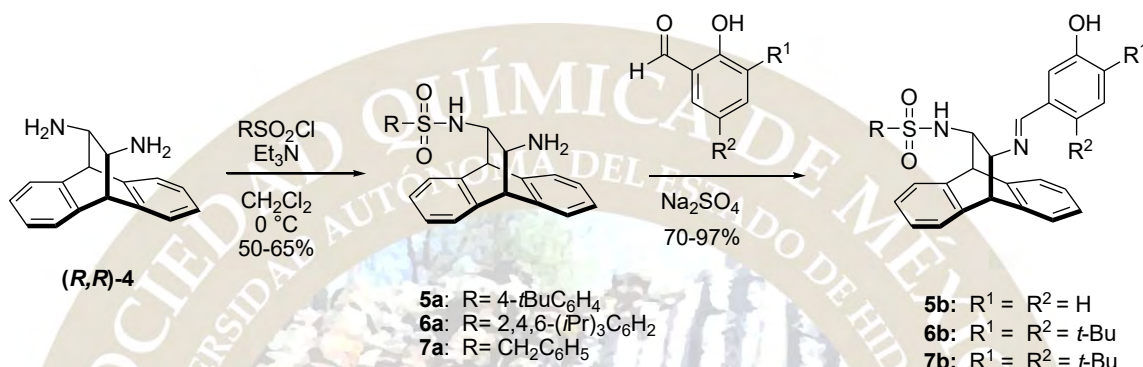


Figura 1. Reacción aldólica asimétrica de esteres α-tioisocianatos con cetonas.

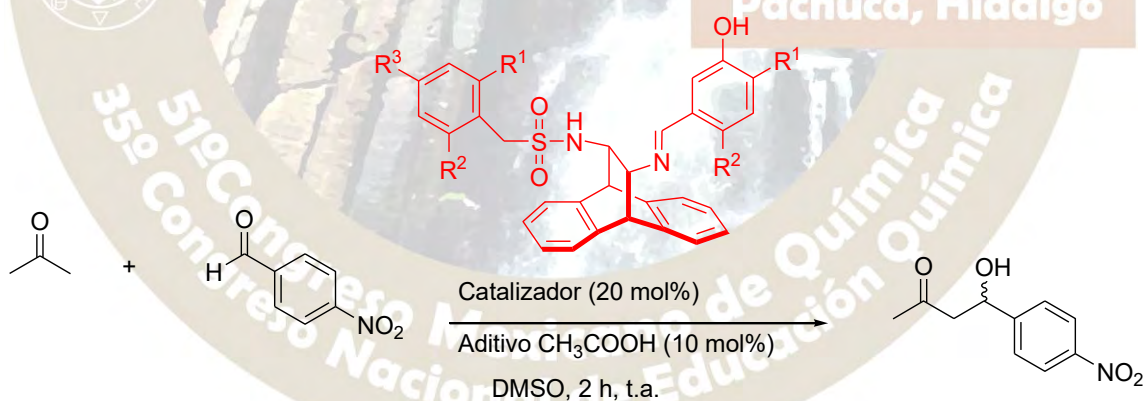
METODOLOGÍA:

En el presente trabajo se reporta la síntesis de tres nuevos organocatalizadores utilizando como esqueleto carbonado la (*R,R*)-11,12-diamino-9,10-dihidro-9,10-etanoantraceno enantioméricamente pura y bifuncionalizada. Para la síntesis de la diamina enantioméricamente pura (*R,R*)-**4** se siguió la metodología reportada por Fox y colaboradores⁵. Posteriormente, se llevó a cabo la funcionalización de la diamina (*R,R*)-**4** haciéndola reaccionar con tres diferentes cloruros de ácido sustituidos para obtener las monosulfonamidas **5a** – **7a** en un rendimiento del 50 al 65%. Una vez purificadas las monosulfonamidas, éstas se hicieron reaccionar con dos diferentes aldehídos para obtener los compuestos bifuncionalizados dando como producto los organocatalizadores **5b** – **7b** en rendimiento del 70-97% respectivamente como se ilustra en el **Esquema 1**.



Esquema 1

Para la caracterización de los organocatalizadores **5b** – **7b** se empleó resonancia magnética nuclear de ¹H y ¹³C, así como espectrometría de masas de alta resolución. Una vez sintetizados los organocatalizadores estos serán evaluados empleando como reacción modelo la reacción aldólica asimétrica utilizando 5 equivalentes de acetona y 1 equivalente del 4-nitrobenzaldehído, la determinación de la enantioselectividad del compuesto aldólico purificado se realizará mediante cromatografía de líquidos de alta resolución (HPLC) utilizando columnas quirales determinando así el exceso enantiomérico **Esquema 2**.



Esquema 2

REFERENCIAS

- Stephenson, G. *Advanced Asymmetric Synthesis*; Blackie Academic & Professional: London, **1996**.
- Verendel, J. *Transition Metal Catalysis For Selective Synthesis And Sustainable Chemistry*; *Acta Universitatis Upsaliensis*: Uppsala, **2012**.
- Patel, H.; Patel, R. *Synthesis Of Metal Catalyst From Waste And Its Application In Organic Synthesis As A Catalyst*. *COCAT* 2015, *02*, 1-1.
- Mouri, S.; Chen, Z.; Matsunaga, S.; Shibasaki, M. *Direct Catalytic Asymmetric Aldol Reaction Of B-Keto Esters With Formaldehyde Promoted By A Dinuclear Ni₂-Schiff Base Complex*. *Chemical Communications* **2009**, *34*, 5138-5140.
- Lennon, I.; Fox, M.; Gerlach, A.; Meek, G.; Praquin, C. *A Convenient And Scaleable Synthesis Of 11,12-Diamino-9,10-Dihydro-9,10-Ethanoanthracene And Its Enantiomers*. *Synthesis* **2005**, *19*, 3196-3198.

SÍNTESIS DE ANALOGOS DE DIIMIDAZOL COMO PRECURSORES PARA SENSORES DE TIPO BODIPY

Tejeda Aguayo Lakshmi Sabari; María Isabel Monreal Leyva; Ignacio A. Rivero Espejel*

Centro de Graduados e Investigación en Química del Instituto Tecnológico de Tijuana, Apartado Postal 1166, Tijuana, B.C. 22000 México.

sabari_tejeda@hotmail.com *irivero@tectijuana.mx.

Resumen

En el presente estudio se llevó a cabo la síntesis de análogos de tipo diimidazoles a partir de bencen-1,2-diamina con diferentes aldehídos aromáticos, utilizando al FeCl_3 soportado sobre Al_2O_3 como catalizador. Seguido de una reacción con BF_3OEt para la formación de un anillo fluoborónico. En la actualidad estos compuestos tienen aplicaciones en el área de biomédica y en el medio ambiente debido a su excelente fluorescencia, así como también su capacidad de interactuar con iones metálicos. Se realizaron estudios de fluorescencia con los siguientes iones metálicos: Ca^+ , Cu^{2+} , K^+ , Li^+ , Mg^{+2} y Na^+ .

Introducción

Existen diez enfermedades causantes del mayor número de muertes cada año según la OMS en su censo realizado en el año 2012, muchas de ellas son causa de malos hábitos alimenticios y falta de visitas frecuentes al médico. Es por ello que la medicina requiere de nuevos métodos para el diagnóstico y tratamiento clínico, más sensibles y selectivos que los ya existentes.

Un área de investigación prometedora es el uso de sensores a base de fluoróforos como, moléculas orgánicas pequeñas, QD (puntos cuánticos) y proteínas fluorescentes que presenten rendimientos cuánticos así como bandas de absorción y emisión anchas, etc. Una ventaja que presentan los fluoróforos orgánicos es que debido a sus propiedades fluorescentes pueden ser fácilmente optimizadas por modificaciones químicas sintéticas [1], que le confieran conjugaciones aromáticas, con propiedades como la rigidez y la deslocalización electrónica.

Los dipirrinós-borónicos (BODIPY) representados en la Figura 1, son compuestos muy coloridos que presentan una fluorescencia alta, un buen rendimiento cuántico de fluorescencia, bandas angostas de absorción y emisión y una gran estabilidad; independientes a la polaridad del disolvente y al pH [2]. En este trabajo se sintetizaron cuatro productos análogos del diimidazol, utilizando un catalizador de $\text{FeCl}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$. De los cuales dos de ellos se hicieron reaccionar con BF_3OEt para obtener los BODIPY's. Estos pueden tener aplicaciones dentro del área de sensores, como sondas fluorescentes para el diagnóstico clínico y como materiales emisores de luz para dispositivos electroluminiscentes orgánicos.

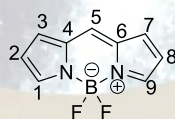
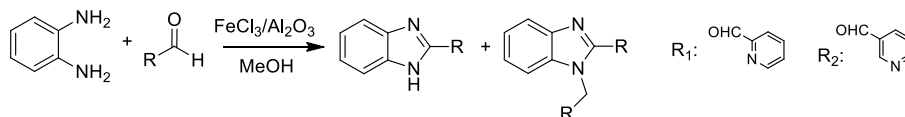


Figura 1. Difluoro-4-bora-3,4-diaza-s-indaceno, ejemplo de un BODIPY.

Exposición

3.1. Metodología para la obtención de las imidazolonas

En un matraz bola de 50 mL se colocó la bencen-1,2-diamina (1-1) (100.0 mg, 0.450 mmol) en 3 mL de metanol, seguido del aldehído (0.450 mmol) utilizando como catalizador $\text{FeCl}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ (160.0 mg). La reacción se mantuvo bajo agitación constante de 1 h hasta 12 h, y se monitorizó por TLC (Esquema 1).

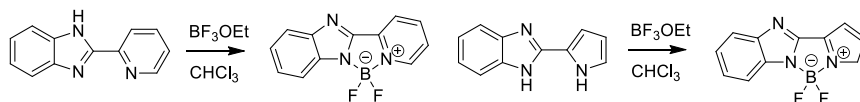


Esquema 1. Síntesis de diimidazoles.

3.2. Metodología para la síntesis de los BODIPY's

En un matraz bola de 50 mL se colocó la imidazolona (40 mg) correspondiente en una solución de cloroformo (10 mL), seguido se le agregaron 15 gotas de eterato de trifluoruro de boro en exceso. El

precipitado se filtró y se lavó con cloroformo y el residuo orgánico se neutralizó con agua. El sólido rojizo es el BODIPY correspondiente a la imidazolinona utilizada (Esquema 2).



Esquema 2. Síntesis de BODIPY's

3.3. Análisis de Fluorescencia y Dicroísmo circular (DC).

Para el análisis por Fluorescencia se prepararon soluciones de 10 mL en ACN de cada BODIPY sintetizado, con concentraciones conocidas de 1×10^{-3} M hasta 1.0 nM. Mientras que para los análisis por DC: En una celda se colocaron 2 mL de Lipasa A (H_2O bidestilada con 2×10^{-8} moles), seguido se adicionaron de 10 μL en 10 μL de cada BODIPY correspondiente, el análisis se realizaron a 20 °C y bajo agitación constante.

Discusión de resultados

De las reacciones de síntesis de análogos de diimidazol se obtuvieron tres productos con rendimientos similares a los ya reportados los cuales se utilizaron para la síntesis de sus correspondientes BODIPY's representados en la Figura 2, con la caracterización espectroscópica representada en la Tabla 1.

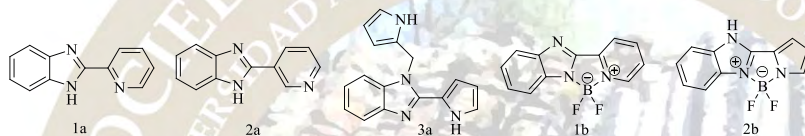


Figura 2. a) Análogos de diimidazol, b) BODIPY's.

Tabla 1. Caracterización de la síntesis de a) Análogos de diimidazol, b) BODIPY's.

Producto	IR (ATR)	¹ H RMN 200 MHz δ (ppm)	¹³ C RMN 50 MHz δ (ppm)
1a	$\nu=1724$ (C=N, imina cíclica), 1567 (C=C Ar), 1236 (C-N amina) cm^{-1} .	δ 11.55-11.45(s, 1H, N-H), 8.68-8.60(ddd $J_1=5.0$, $J_2=1.7$, $J_3=1.0$ Hz, 1H, Ar-H), 8.56-8.57(dt, $J_1=7.9$, $J_2=1.0$ Hz, 1H, Ar-H), 7.92-7.83(td $J_1=7.9$, $J_2=1.7$ Hz, 1H, Ar-H), 7.41-7.34(ddd, $J_1=7.6$, $J_2=4.8$, $J_3=1.2$ Hz, 2H, Ar-H), 7.32-7.24(m, 3H, Ar-H).	δ 150.8, 149.0, 148.9, 148.4, 137.5, 124.6, 123.3, 121.8.
2a	$\nu=1726$ (C=N, imina cíclica), 1576 - 1488 (C=C Ar), 1118 (C-N amina) cm^{-1} .	δ 9.36-9.35(d, $J_1=2.0$ Hz 1H, Ar-H), 8.68-8.65(dd, $J_1=6.0$, $J_2=2.0$ Hz, 1H, Ar-H), 8.55-8.49(dt, $J_1=8.0$, $J_2=2.0$ Hz, 1H, Ar-H), 7.63(s, 1H, N-H), 7.62-7.55(ddd, $J_1=8.0$, $J_2=4.8$, $J_3=0.6$ Hz, 2H, Ar-H), 7.28-7.19(m, 2H, Ar-H)	δ 150.6, 149.0, 147.6, 134.1, 126.3, 124.2, 122.7.
3a	1722 (C=N, imina cíclica), 1591 (C=C, Ar), 1122 (C-N amina) cm^{-1} .	δ 11.84(s, 1H, N-H), 10.96(s, 1H, N-H), 7.63-7.59(m, 1H, Ar-H), 7.51-7.46(m, 1H, Ar-H), 7.21-7.16(m, 2H, Ar-H), 7.01-6.99(m, 1H, Ar-H), 6.70-6.69(m, 2H, Ar-H), 6.25-6.22(m, 1H, Ar-H), 5.94-5.90(m, 1H, Ar-H), 5.69(s, 1H, Ar-H), 5.58(s, 2H, C-H).	δ 147.0, 142.6, 135.9, 126.7, 121.9, 121.7, 121.6, 120.9, 118.1, 117.6, 110.4, 110.1, 109.4.
1b	3200 (C-H Ar), 1452 (C=C Ar).	δ 1H-RMN(DMSO, 200 MHz): δ 8.93-8.91(d, $J_1=4$ Hz, 1H, Ar-H), 8.4-8.36(d, $J_1=8$ Hz, 1H, Ar-H), 8.27-8.18(td, $J_1=16$, $J_2=8$, $J_3=2$, 1H, Ar-H), 7.87-7.74(m, 3H, Ar-H), 7.62-7.58(m, 2H, Ar-H).	δ 150.7, 147.8, 142.1, 138.7, 132.1, 127.8, 126.7, 123.6, 114.6.
2b		δ 11.81(s, 1H, N-H), 7.66-7.63(m, 2H, Ar-H), 7.36-7.32(m, 2H, Ar-H), 7.23-7.20(m, 1H, Ar-H), 7.12-7.09(m, 1H, Ar-H), 6.36-6.34(m, 1H, Ar-H)	

4.1. Análisis por fluorescencia de 1b

En el análisis por fluorescencia de 1b representado en la Figura 3, se muestra un intervalo lineal que va desde concentraciones de 5.0 μM a 1.0 nM, con un coeficiente de regresión lineal de 0.994. El solvente utilizado fue ACN, utilizando $\lambda_{\text{EM}} = 364 \text{ nm}$, con un slit de 5,5 nm. Observándose una buena linealidad concluyendo que la elección del solvente fue adecuada para obtener una curva de calibración aceptable. En la Figura 4, se muestra el análisis de interferencias de 1b vs. diferentes equivalentes de los metales: Ca^+ , Cu^{2+} , K^+ , Li^+ , Mg^{2+} y Na^+ . Todos los metales excepto el Cu^{2+} son metales alcalinos o alcalinotérreos y por ello abaten la fluorescencia de la misma manera, mientras que el Cu es un metal de transición que abate más la intensidad de fluorescencia.

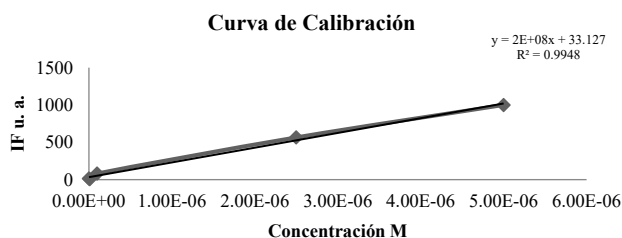


Figura 3. Curva de calibración del compuesto 1b.

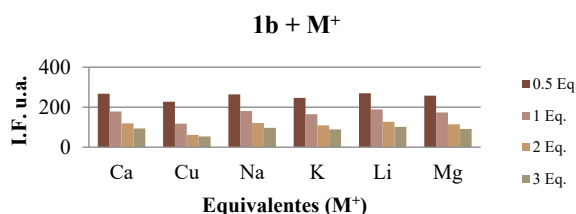


Figura 4. Gráfica de Barras de 1b, en presencia de diferentes equivalentes de los metales.

4.2. Análisis por fluorescencia de 2b

En el análisis por fluorescencia de 2b representado en la Figura 5, se muestra la curva de calibración con un intervalo lineal que va desde concentraciones de 2.5 μM a $1 \times 10^{-8} \text{ M}$, con un coeficiente de regresión lineal de 0.9937. El solvente utilizado fue ACN, utilizando $\lambda_{\text{EM}} = 345 \text{ nm}$, con un slit de 5,5 nm y con C_{LOD} de $1 \times 10^{-8} \text{ M}$. En la Figura 6, se muestra el análisis de interferencias de 2b vs. diferentes equivalentes de metales, donde se puede observar que la fluorescencia del BODIPY no es afectada, con excepción al Li^+ y al K^+ , que incrementan la intensidad de fluorescencia. A su vez, se puede observar que ambos metales tienen su máximo de incremento en fluorescencia, cuando se le adiciona 0.1 equivalente de dichos metales, indicando que con tan solo 0.1 equivalentes de cada metal se llega a la saturación. Para futuras aplicaciones como sensor, este fluoróforo puede emplearse sin necesidad de sufrir interferencias por presencia de los metales utilizados para este análisis.

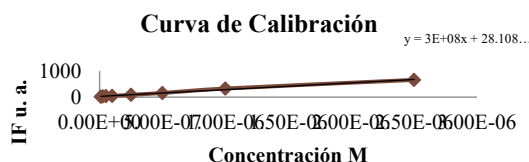


Figura 5. Curva de calibración del compuesto 2b.

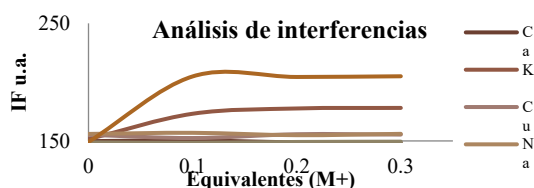


Figura 6. Análisis de interferencias del compuesto 2b.

4.3. Análisis por DC

Como se puede observar en la Figura 7 y 8, las señales medidas por DC de la lipasa A (LA) sola y tras las adiciones de 1b y 2b respectivamente. Donde se aprecia que si existe un cambio en la respuesta, pero no considerable o con algún patrón que indique que existe una interacción BODIPY-Lipasa.

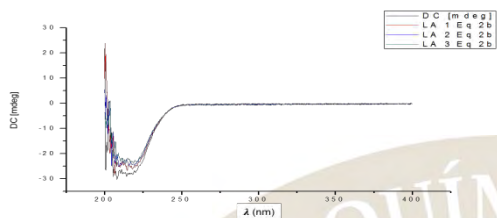


Figura 7. Análisis por DC de LA+ diferentes eqv. de 1b.

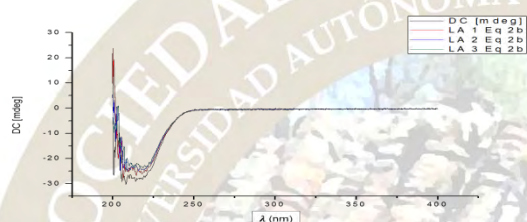


Figura 8. Análisis por DC de LA + diferentes eqv. de 2b.

Conclusiones

El catalizador de $\text{FeCl}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ resultó ser adecuado para la síntesis de los diimidazoles, presentando altos rendimientos comparables con otros modos reportados. Así como la metodología utilizando BF_3OEt_2 en la síntesis de los BODIPY's generó altos rendimientos. La selección de ACN como el disolvente fue apropiado para obtener excelentes curvas de calibración e intervalos lineales. Los análisis de interferencias por fluorescencia, el BODIPY 1b presentó abatimiento de su IF tras la adición de iones metálicos, pero con una mayor sensibilidad hacia el Cu. Mientras que el mismo análisis para 2b mostró una saturación en el incremento de fluorescencia tras adicionar apenas 0.1 equivalentes de cada metal, pero genera una excelente linealidad en ese intervalo para Li. Los estudios realizados por dicroísmo circular de los BODIPY's en presencia de la proteína Lipasa A, indicó que no existe ninguna interacción BODIPY-Lipasa que modifique la estructura secundaria de la proteína. Esto para futuras aplicaciones como fluoróforos permitirá utilizarse en ambiente biológico.

Bibliografía

- [1] Hagimori, M.; Shigemitsu, Y.; Murakami, R.; Yokota, K.; Nishimura, Y.; Mizuyama, N.; Wang, B. C.; Tai, C. K.; Wang, S. L.; Shih, T.L.; Wu, K. D.; Huang, Z. S.; Tseng, S. C.; Lu, J. W.; Wei, H. H.; Nagaoka, J.; Mukai, T.; Kawashima, S.; Kawashima, K.; Tominaga, Y. *Dyes and Pigments* **2016**, *124*, 196-202.
- [2] Kálai, T.; Hideg, K. *Tetrahedron* **2006**, *62*, 10352-10360

FORMIC ACID AS A GREEN HYDROGEN DONOR: DISULFIDES AND THIOSULFONATES FROM ALKYL SULFINATES

Adabelia Tapia Pineda,^{1,2} Carlos Pérez Arrieta,^{1,2} Carolina Silva Cuevas,¹ Jesús Armando Luján Montelongo*¹

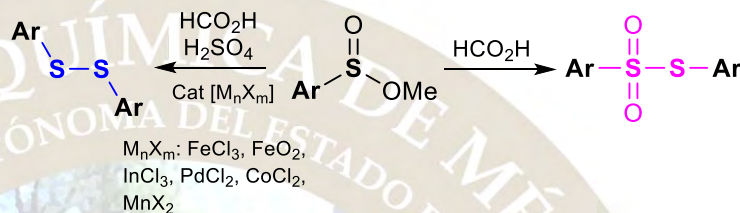
¹Departamento de Química, Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del IPN. Av. Instituto Politécnico Nacional 2508, San Pedro Zacatenco, 07360 Ciudad de México, México

²Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas, Unidad Profesional Adolfo López Mateos, Instituto Politécnico Nacional. Av. Instituto Politécnico Nacional s/n, Lindavista, 07738 Ciudad de México, México

jalujanm@cinvestav.mx

An efficient, divergent, and selective reduction of sulfinates using formic acid (FA) as hydrogen donor was developed.

We found that treatment of an alkyl arylsulfinate with formic acid under microwave conditions yield effectively a thiosulfonate derivative. Alternatively, the use of a metal catalyst within the acidic mixture yields the corresponding disulfide.



In the light of the urgent need for the development of sustainable chemical processes, new strategies have been developed in the last few years to propose new methods and reagents based on renewable goods. Probably, one of the major challenges is to move from fossil derived feedstocks to bio-renewable resources. One example of this is the use of biogenic organic compounds, such as carboxylic acids. Among those, formic acid (FA) is considered an effective and controlled source of hydrogen being used in several applications where hydrogen transfer reductions are performed with spectacular results (Figure 1b). The qualification of FA as a *sustainable reagent*, results from being an important byproduct from lignocellulose biomass processing, which produces top value platform chemicals such as levulinic acid and furfural.ⁱ

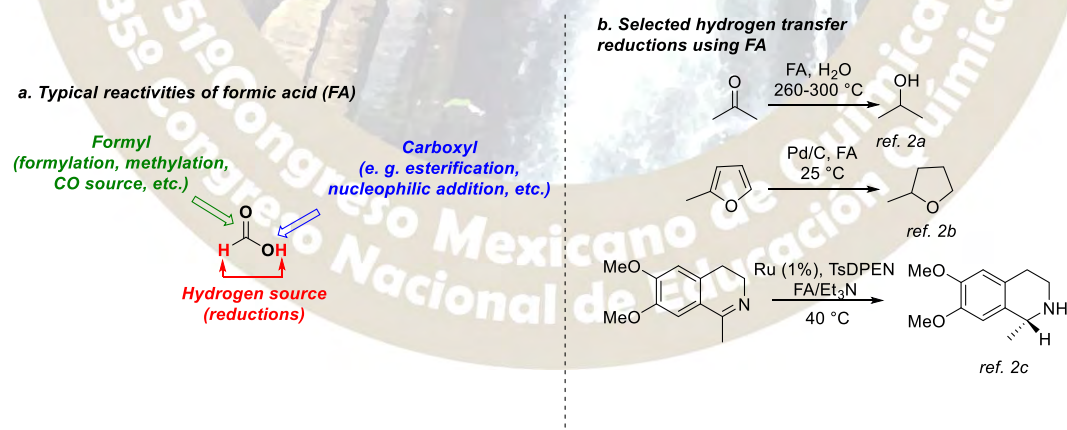


Figure 1. Typical reactivity of formic acid and selected examples of hydrogen transfer reductions using FA.

As mentioned above, an important feature of most of the reported reductions using FA is that reactions proceed through hydrogen transfer mechanisms, and are often performed under ambient conditions without the need of high pressure set ups.ⁱⁱ

Being a fundamental structural moiety, which is formed and transferred in living cells and performing crucial roles in protein functions and structure,ⁱⁱⁱ the disulfide (-S-S-) functional group is typically

10	CuCl ₂	<i>b</i>	110	60	67%	33%
11 ^c	Pd/C	<i>b</i>	110	60	62%	29%
12	PdCl ₂	<i>b</i>	110	60	42%	58%
13	InCl ₃	<i>b</i>	110	60	63%	37%
14	MnSO ₄	<i>b</i>	110	60	37%	63%
15	MnCl ₂	<i>b</i>	110	60	29%	71%
16	MnBr ₂	<i>b</i>	110	60	24%	76%

All reactions performed using sealed MW Biotage reactor, at variable pressure. ^a ¹H-NMR yields. ^b Reactions performed with an oil bath at atmospheric pressure. ^c 9% of unidentified products. Media *a* HCO₂H *b* HCO₂H/H₂SO₄ 9:1

Table 1. Selected examples of methyl *p*-tolylsulfinate reduction using FA as hydrogen transfer reagent

References

- I. Farmer, T. J. and Mascall, M. Platform Molecules. In Introduction to Chemicals from Biomass. 2nd Ed. Clark, J.; Deswarte, F., Eds. John Wiley & Sons. West Sussex, 2015; 89-155.
- II. Gladiali, S.; Alberico, E. Chem. Soc. Rev. 2006, 35, 226.
- III. Sevier, C. S.; Kaiser, C. A. Nat. Rev. Mol. Cell Biol. 2002, 3 (11), 836-847.
- IV. Kirihaara, M.; Asai, Y.; Ogawa, S.; Noguchi, T.; Hatano, A.; Hirai, Y. Synthesis 2007, 3286-3289 and references included within.
- V. Selected examples: a) Olah, G. A.; Narang, S. C.; Field, L. D.; Karpeles, R. J. Org. Chem. 1981, 46, 2408-2410. b) Xiao, X.; Feng, M.; Jiang, X. Chem. Commun. 2015, 51, 4208. c) Iranpoor, N.; Firouzabadi, H.; Jamalian, A. Synlett 2005, (9), 1447-1449 and references included within.
- VI. Tapia-Pineda, A.; Perez-Arrieta, C.; Silva-Cuevas, C.; Paleo, E.; Lujan-Montelongo, J. A. J. Chem. Educ. 2016, 93. ASAP. DOI: 10.1021/acs.jchemed.6b00102
- VII. Zhang, D.; Ye, F.; Xue, T.; Guan, Y.; Wang, Y. M. Catalysis Today 2014, 234, 133-13, and references included within.
- VIII. Ertl G.; Knözinger, H.; Schüth, F.; Weitkamp, J. Handbook of Heterogeneous Catalysis. 2nd Ed. Weinheim: Wiley-VCH, 2008.

2 PROPANOL CATALYZED SYNTHESIS OF SULFONYL BROMIDES FROM THIOLS

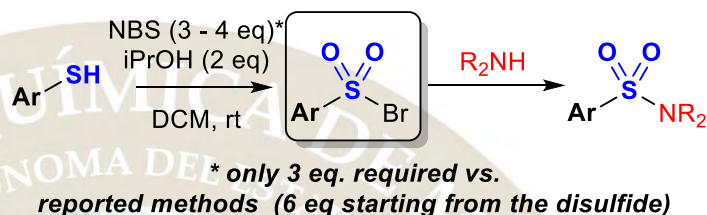
Carlos Pérez Arrieta,^{1,2} Carolina Silva Cuevas,¹ Jesús Armando Luján Montelongo*¹

¹Departamento de Química, Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del IPN. Av. Instituto Politécnico Nacional 2508, San Pedro Zacatenco, 07360 Ciudad de México, México

²Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas, Unidad Profesional Adolfo López Mateos, Instituto Politécnico Nacional. Av, Instituto Politécnico Nacional s/n, Lindavista, 07738 Ciudad de México, México

jalujanm@cinvestav.mx

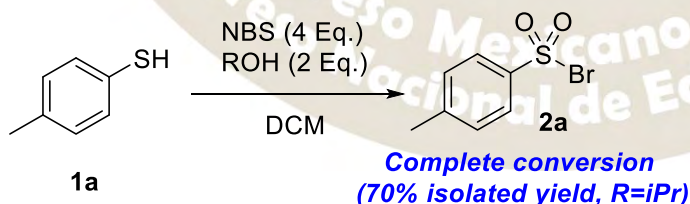
An expeditious synthesis of sulfonyl bromides from the corresponding thiols has been developed. The oxidation of thiols by NBS, was effectively accelerated by alcohols, optimally performed using 2-propanol as an additive. The crude material can be directly used to generate sulfonyl derivatives, such as sulfonamides.



Sulfonyl halides have a wide set of applications in synthetic chemistry. Although mainly used as protecting group of ordinary nucleophilic functional groups^{ix} the aryl sulfonyl group is also used extensively for the preparation of sulfonic derivatives, such as sulfonic acids, sulfonamides and sulfonates. Recently, more applications of sulfonates show up in recent synthetic literature (e. g. as aryl donors in Meerwin-Type arylations).

Generally speaking, arylsulfonyl bromides present a lack of practical methodologies for their preparation. Being less frequently found in synthetic methods than their chloride counterparts, arylsulfonyl bromides have been prepared from disulfides and sulfinic species by using electrophilic bromine reagents, such as N-bromosuccinimide,^x ^{xi} Br₂,^{xii} 1,3-dibromo-5,5-dimethyl-hydantoin,⁴ N-bromophthalimide,⁴ and KBr/Oxone®.² Less frequently, thiols have been used as starting materials reacting with Br₂^{xiii}, Br₂/H₂O₂,^{xiv} KBr/Oxone®,² and also, sulfonyl hydrazides have been used for the generation of sulfonylbromide derivatives by exposing it with Br₂.^{xv}

Here we present an expeditious preparation of sulfonyl bromides, accelerated by isopropanol. Originally, conceived as a method for the direct generation of tosylate derivatives from alcohols, conditions provided expeditiously the bromosulfonyl derivative. Steric nature of the alcohol influences directly in the reaction rate (Figure 1).



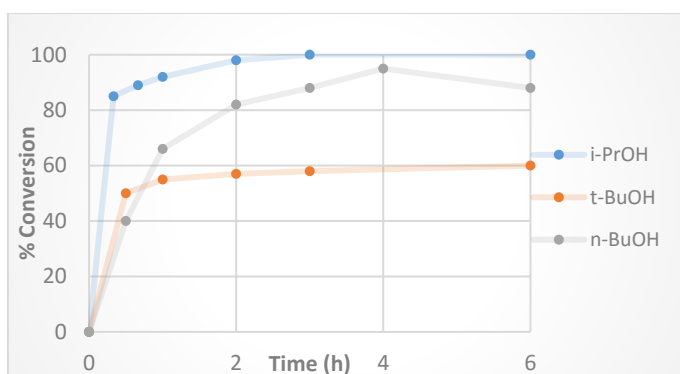
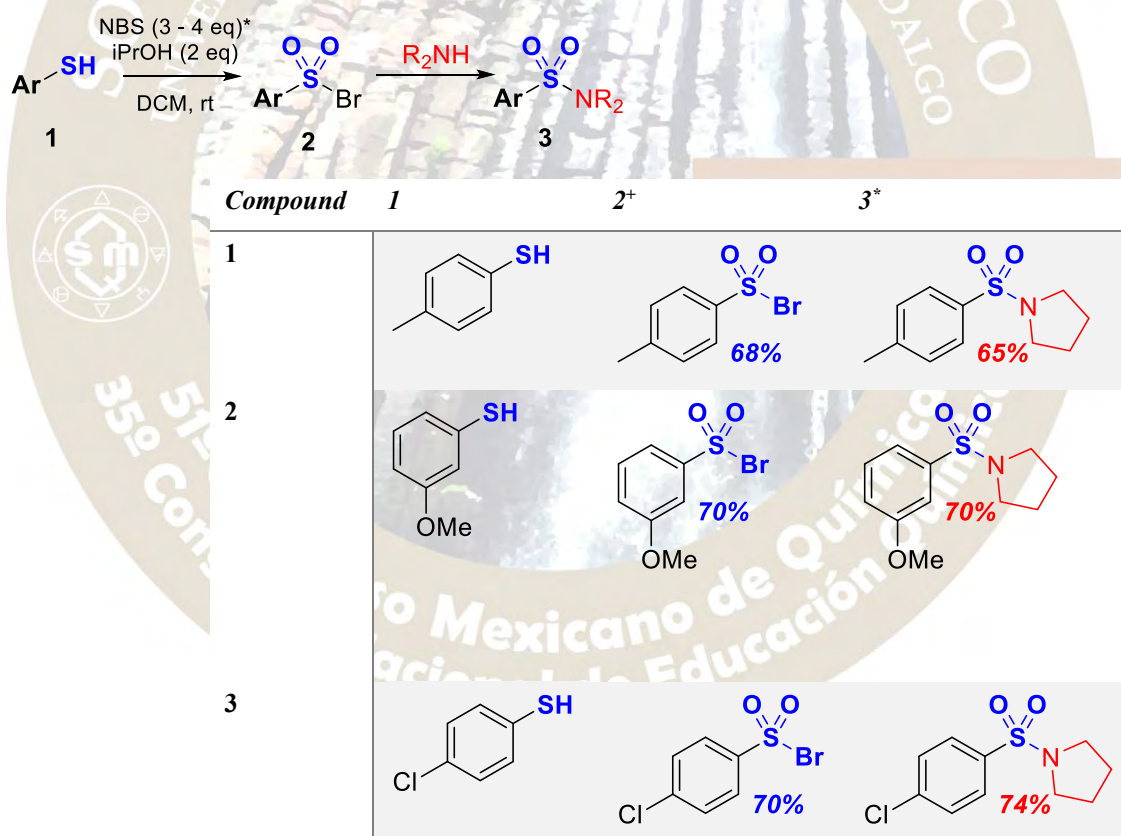


Figure 1. Influence of steric demand of the R group of R-OH on sulfonyl bromide synthesis

Since clean crude reaction mixtures are obtained by this method, we aimed for a direct one-pot preparation of sulfonamides. Sulfonamides are a ubiquitously class of compounds found as pharmacologically active molecules, with many examples having antimicrobial^{xvi} and analgesic properties.^{xvii} Methods for the preparation of sulfonamides directly from the corresponding thiols are well received.^{xviii} Thus, treatment of the unquenched crude reaction mixture with 4 equivalents of an amine, resulted in the clean formation of the corresponding sulfonamides. Ongoing efforts are directed to the preparation of more structurally diverse examples for both the arylsulfonyl bromides and sulfonamides (Table 1).



⁺ Isolated yield *One-pot, two-step isolated yield

Table 1. Selected examples of the preparation of arylsulfonyl bromides and arylsulfonamides.

Control experiments suggest that the transient arylsulfonyl bromide have a catalytic role. Treatment of *p*-tolyl isopropyl sulfinate with NBS yielded no product after 3 hours. However, when the same sulfinate is treated with 1 equivalent of the corresponding sulfonyl bromide and NBS, the *p*-tolylsulfonyl bromide is obtained in a higher proportion than the expected from the sulfonyl bromide alone. This clearly shows that

the sulfanyl bromide effectively catalyzes the formation of the sulfonyl bromide. Currently, we are completing additional experiments expected to show the applicability of the method, and others to gain insight into the mechanism.

References

- IX. Wuts, P. G. M. and Green, T. W. *Greene's Protective Groups in Organic Synthesis*, 4th ed.; Wiley-Interscience: New York, 2007.
- X. Kirihara, M.; Naito, S.; Nishimura, Y.; Ishizuka, Y.; Iwai, T.; Takeuchi, H.; Ogata, T.; Hanai, H.; Kinoshita, Y.; Kishida, M.; Yamazaki, K.; Noguchi, T.; Yamashoji, S. *Tetrahedron* 2014, 70, 2464-2471.
- XI. Wei, W.; Liu, X.; Yang, D.; Dong, R.; Cui, Y.; Yuan, F.; Wang, H. *Tetrahedron Lett.* 2015, 56, 1808-1811.
- a) Horner, L.; Gross, A. *Justus Liebigs Ann. Chem.* 1955, 591, 117-1134. b) Doomes, E.; Clarke, U.; Neitzel, J. J. *J. Org. Chem.* 1987, 52, 1540-1543.
- XII. Zincke, Th.; Frohneberg, W. *Ber.* 1910, 43, 837-848.
- XIII. Bredikhin, R. A.; Usatenko, D. O.; Maksimov, A. M.; Platonov, V. E. *Procedia Chem.* 2015, 265 – 271.
- b) Lennartson, A.; Quant, M.; Moth-Poulsen, K. *Synlett* 2015, 26, 1501-1504. b) Poshkus, A. C.; Herweh, J. E.; Magnotta, F. A. *J. Org. Chem.* 1963, 28(10), 2766-2799. c) Palmieri, G. *Tetrahedron* 1983, 39(24), 4097-4101. d) Gilbert, E. E. *Synthesis* 1969, (1), 3-10 and references included within.
- XIV. Sweetman, S. C. *Analgesics Anti-inflammatory Drugs and Antipyretics*. In *Martindale The Complete Drug Reference*; Sweetman, S. C., Ed.; Pharmaceutical Press: London, 2009. pp. 1-133, 158-361
- XV. Sweetman, S. C. *Antibacterials*. In *Martindale The Complete Drug Reference*; Sweetman, S. C., Ed.; Pharmaceutical Press: London, 2009. pp. 158-361
- c) Bonk, J. D.; Amos, D. T.; Olson, S. J. *Synth. Commun.* 2007, 37(12), 2039-2050.
- b) Bahrami K.; Khodaei M. M.; Soheilzad M. *J. Org. Chem.* 2009, 74, 9287. c) Bahrami K.; Khodaei M. M.; Soheilzad M.; *Tetrahedron Lett.* 2010, 51, 4843.
- d) Veisi H.; Ghorbani-Vaghei R.; Hemmati S.; Mahmoodi J. *Synlett*, 2011, 16, 2315. f) Maleki B.; Hemmati S.; Tayebee R.; Salemi S.; Farokhzad Y.; Baghayeri M.; Zonoz F. M.; Akbarzadeh E.; Moradi R.; Entezari A.; Abdi M. R.; Ashrafi S. S.; Taimazi F.; Hashemi M. *Helvetica Chimica Acta* 2013, 96, 2147.

SÍNTESIS DE BENDAMUSTINA

Fernando Adrián Pérez-Páez, Rodolfo Martínez-Villasana, Sandra Cortez-Maya, Luis D. Pedro-Hernández, Ulises Organista-Mateos, Marcos Martínez-García

Instituto de Química, Universidad Nacional Autónoma de México, Ciudad Universitaria, Circuito Exterior, Coyoacán, C.P. 04510, México D.F., México. E-mail: adrianq_johny@comunidad.unam.mx; margar@unam.mx

Resumen

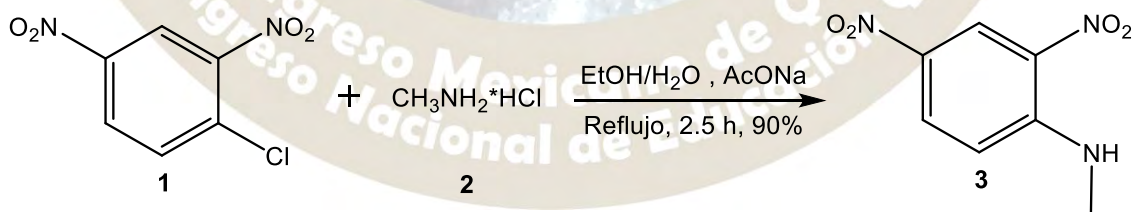
Los procesos de búsqueda y desarrollo de una eficiente ruta para la síntesis de la bendamustina, la cual es el ingrediente activo del fármaco Trenda empleado en el tratamiento del cáncer de mama es presentado. Se presenta una nueva ruta más eficiente para la síntesis de la bendamustina. La cual implica una reacción del 2,4-dinitroclorobenceno con metilamina, una reacción con cloruro de metil glutarilo y en una sola etapa la reducción y ciclación intramolecular usando Zn en polvo y borano en THF. En esta etapa se evitó usar H₂, finalmente las reacciones de N-alkilación con ácido cloroacético y reducción permitió obtener la bendamustina en rendimientos del 90 %. Con esta nueva ruta se demuestra la posibilidad de obtener la Bendamustina en grandes cantidades

Introducción

El cáncer es un padecimiento de alta incidencia en nuestro país y se ubica como la tercera causa de muerte. De acuerdo con la información de la Secretaría de Salud, desde 1990 se considera a la morbilidad y a la mortalidad por cáncer como un problema de salud pública. Hay algunos tipos de cáncer que son considerados más importantes en el marco de la mortalidad. Ejemplos de ello son el cáncer de mama, el cáncer de cérvix, el cáncer de bronquios, tráquea, garganta y lengua, así como el cáncer de próstata. Uno de los medicamentos más empleados contra el cáncer de mama es el hidrocloreuro de bendamustina. Inicialmente fue sintetizada en 1963 como un agente alquilante, posteriormente se demostró que tenía propiedades terapéuticas en el tratamiento de leucemia linfocítica crónica, enfermedad de Hodgkin, mieloma múltiple y cáncer de mama. Solo fue de uso comercial hasta 1992 bajo el nombre de Citostasan y en 2008 la FDA aprobó su uso con el nombre de Trenda para el tratamiento de la leucemia linfocítica.

Y en un intento para contribuir en el desarrollo de fármacos con actividad anti-cancerígena y disminuir el número de defunciones por cáncer de mama es que en el presente trabajo nosotros reportamos una nueva ruta de síntesis de la bendamustina.

Inicialmente se realizó una aminación del 2,4-dinitroclorobenceno **1** con clorhidrato de metil amina **2** en una mezcla metanol/agua y acetato de sodio como catalizador obteniéndose el compuesto **3** con un rendimiento del 90 %.

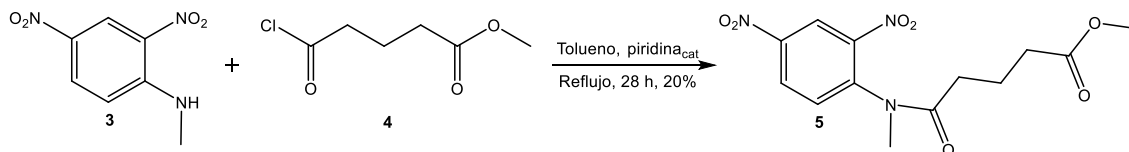


Esquema 1. Síntesis de la N-metil 2,4 dinitroanilina **3**.

La N-metil 2,4 dinitroanilina **3** fue caracterizada inicialmente por RMN de ¹H, en el espectro se observaron un singulete a δ_H 1.69 asignado al protón de la amina, un singulete a δ_H 2.17 correspondiente al grupo CH₃ unido al nitrógeno, así como las señales correspondientes al anillo aromático: dos dobletes a δ_H 7.78 y 8.37 con constantes de acoplamiento J = 9 Hz y J = 12 Hz respectivamente y finalmente un singulete a δ_H 8.73.

Una vez caracterizado el compuesto **3** se procedió a realizar la reacción de N-acylación para lo cual se empleó el compuesto **3** con cloruro de metil glutarilo en tolueno y unas gotas de piridina las cuales fueron

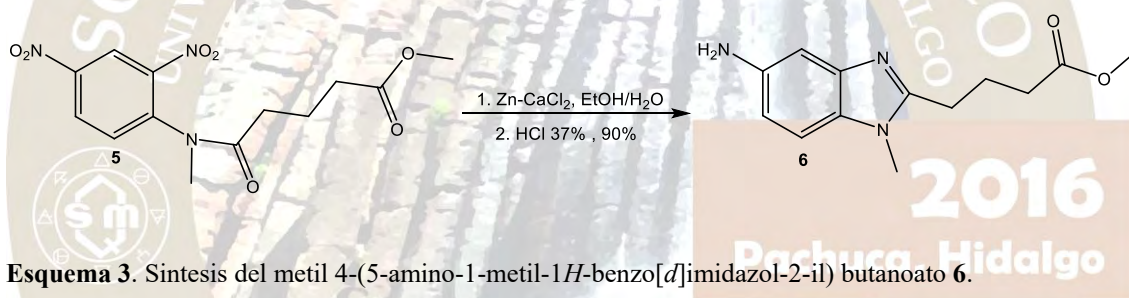
añadidas lentamente. La reacción se colocó a reflujo por 28 horas, obteniéndose el compuesto **5** con un rendimiento del 20 %.



Esquema 2. Síntesis del metil 5-((2,4-dinitrofenil)(metil)amino)-5-oxopentanoato **5**.

El metil 5-((2,4-dinitrofenil)(metil)amino)-5-oxopentanoato **5** fue caracterizado inicialmente por RMN de ^1H , en el espectro se observaron un singulete a δ_{H} 1.58 asignado al grupo CH_2 de la cadena alifática, un singulete a δ_{H} 3.14 correspondiente al grupo CH_3 unido al nitrógeno, un singulete a δ_{H} 3.16 correspondiente al grupo $\text{O}-\text{CH}_3$, así como las señales correspondientes al anillo aromático: dos dobletes a δ_{H} 6.92 y 8.30 con constantes de acoplamiento $J=12$ Hz y $J=12$ Hz respectivamente y finalmente un singulete a δ_{H} 9.13.

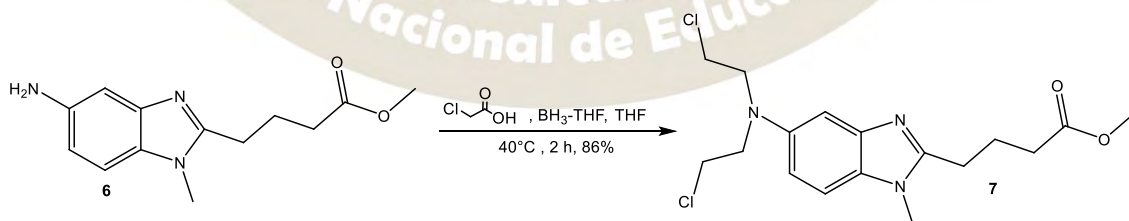
Una vez caracterizado el compuesto **5** se procedió a realizar la reacción de ciclación intramolecular para la cual se empleó el compuesto **5**, cloruro de calcio y zinc en polvo en una mezcla etanol:agua a 80°C por 4 horas, obteniéndose un polvo de color rojizo oscuro con un rendimiento del 90 %. La formación del compuesto **6** se confirmó por espectrometría de masas en donde se observó un pico a 311 umas.



Esquema 3. Síntesis del metil 4-(5-amino-1-metil-1H-benzo[d]imidazol-2-il) butanoato **6**.

El compuesto **6** fue caracterizado por RMN de ^1H en donde se observaron las siguientes señales; un sigulete a δ_{H} 2.50 correspondiente a los grupos CH_2 de la cadena alifática, a δ_{H} 3.09 correspondiente a 3 hidrogenos del grupo $\text{N}-\text{CH}_3$, a δ_{H} 3.65 asignado al grupo $\text{O}-\text{CH}_3$, finalmente tres señales a δ_{H} 7.05, 7.73 y a 7.74 debidas a los protones del anillo aromático.

Una vez caracterizado el compuesto **6** se procedió a realizar la reacción de N-alkilación para lo cual se empleó el compuesto **6**, ácido cloroacético en THF, se le adicionó borano en THF y se calentó a 40°C por 2 horas, posteriormente se adicionó metanol, obteniéndose el compuesto **7** con un rendimiento del 86 %.



Esquema 4. Síntesis del éster metil 4-(5-(bis(2-cloroetil)amino)-1-metil-1H-benzo[d]imidazol-2-il)butanoico **7**.

El compuesto **7** fue caracterizado por RMN de ^1H en donde se observaron las siguientes señales; un quinteto a δ_{H} 2.01 con $J=7.4$ Hz; un triplete a δ_{H} 2.48 con $J=7.4$ Hz y un triplete a δ_{H} 2.83 con $J=7.4$ Hz debidas a tres CH_2 de la cadena alifática, un singulete a δ_{H} 3.59 correspondiente a 3 hidrógenos del grupo $\text{N}-\text{CH}_3$,

a δ_H 3.66 un singulete asignado al grupo O-CH₃, un singulete a δ_H 3.70 correspondiente a 8 hidrógenos de CH₂ y finalmente tres señales a δ_H 6.78, 6.92 y a 7.32 debidas a los protones del anillo aromático.

Experimental

Síntesis de N-metil 2,4 dinitroanilina (3).

Se disolvieron 1.41 g (7mmol) de 2,4-dinitroclorobenceno **1**, 0.47 g (7 mmol) de clorhidrato de metil amina **2** en una mezcla etanol: agua (2:1) 30 mL y 0.57g (7 mmol) de acetato de sodio. Se colocó a reflujo durante 2.5 horas. La reacción se monitoreó por cromatografía en capa fina. Al término de la reacción, se adicionaron 60 mL de éter y se hicieron extracciones con agua (3x20mL). La fase orgánica se secó con sulfato de sodio anhidro y se evaporó el disolvente. Finalmente la mezcla de reacción se colocó en baño de hielo. Obteniéndose un sólido de color amarillo con un rendimiento del 90% (1.28g, 6.49 mmol) m.p: <75 °C. FTIR (pastilla, KBr, cm⁻¹): 3352, 2878, 1460, 1342, 1244. ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ_H : 1.69 (s, 1H, NH), 2.17 (s, 3H, N-CH₃), 7.78 (d, 1H, *J*= 9 Hz, Ar), 8.37 (d, 1H, *J* = 12 Hz, Ar), 8.73 (s, 1H, Ar). MS (FAB⁺) m/z: 197 (M⁺). Anal. Elem. Calc. para C₇H₇N₃O₄. C 42.65, H 3.58, N 21.31 %.

Síntesis de metil 5-((2,4-dinitrofenil)(metil)amino)-5-oxopentanoato (5).

En un matraz se colocaron 3 g (15 mmol) del compuesto **3** en 20 mL de tolueno en baño de hielo-agua. Se añadieron 3 mL (21 mmol) de cloruro de metil glutarilo y lentamente se adicionó 3 mL (37 mmol) de piridina. Una vez terminada la adición se dejó agitar por 15 min y posteriormente se colocó a reflujo por 28 horas. La reacción se monitoreó por cromatografía en capa fina. Al término de la reacción, se filtró el sólido formado y a el filtrado se realizaron extracciones con agua (3x25mL). La fase orgánica fue evaporada a presión reducida hasta tener aproximadamente 1/3 del volumen original y se añadieron 100 mL de hexano. Finalmente se filtró el sólido obtenido, el cuál es de color amarillo con un rendimiento del 20.5% (1g, 3mmol). m.p: > 100 °C. FTIR (pastilla, KBr, cm⁻¹): 1735, 1615. ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ_H : 1.58 (s, 6H, CH₂), 3.14 (s, 3H, N-CH₃), 3.16 (s, 3H O-CH₃), 6.92 (d, 1H, Ar, *J*= 12Hz), 8.30 (d, 1H, Ar, *J* = 12 Hz), 9.13 (s, 1H, Ar). MS (FAB⁺). Anal. Elem. Calc. para C₁₃H₁₅N₃O₇. C 48, H 4.5, N 12.92 %.

Síntesis de metil 4-(5-amino-1-metil-1H-benzo[d]imidazol-2-il)butanoato (6).

En un matraz se disuelven 0.3252g (1mmol) del compuesto **5** en una mezcla etanol/agua (10mL:0.5mL), se le añadieron 0.2220g (6mmol) de cloruro de calcio y 0.3924g (6mmol) de polvo de zinc. La reacción se dejó a 80°C por un lapso de 4 horas. Al término de la reacción se filtra el sólido formado y es lavado con metanol (5x20mL). El filtrado se le añaden 3 mL de ácido clorhídrico concentrado y se deja reaccionar por 12 horas. La mezcla de reacción fue purificada por cromatografía de columna con acetato de etilo, posteriormente con metanol. Obteniéndose un sólido de color rojizo oscuro. m.p: > 100 °C. FTIR (pastilla, KBr, cm⁻¹): 3488, 3444, 1735, 1615. ¹H NMR (300 MHz, CD₃OD) δ_H : 2.50 (s, 6H, CH₂), 3.09 (s, 3H, N-CH₃), 3.65 (s, 3H O-CH₃), 7.05 (s, 1H, Ar), 7.73 (d, 1H, Ar, *J* = 6 Hz), 7.74 (d, 1H, Ar, *J* = 9Hz). MS (FAB⁺) m/z: 312 (M⁺). Anal. Elem. Calc. para C₁₃H₁₇N₃O₂. C 63.14, H 6.93, N 16.99 %.

Síntesis del éster 4-{5-[Bis(2-cloro-etil)-amino]-1-metil-1H-benzoimidazol-2-il}-butilmetílico (7).

A una mezcla de **6** (4 g, 1.41 mmol, 1.0 equiv), ácido cloroacético (28 g, 28.6 mmol 21 equiv) en THF (1 M, 987 mL 87 mmol 7.0 equiv), se le adicionó borano en THF y se calentó a 40 °C por 2 horas, posteriormente se adicionó metanol. Después se evaporó parte de la disolución y se adicionó agua obteniéndose un precipitado el cual fue neutralizado con K₂CO₃. Obteniéndose un sólido de color blanco con un rendimiento del 86 %. (1.22 mmol). ¹H NMR (400 MHz, DMSO-d₆) δ_H : 2.01 (quint, *J*= 7.4 Hz, 2H, CH₂), 2.48 (t, *J*= 7.4 Hz, 2H, CH₂), 2.83 (t, *J*= 7.4 Hz, 2H, CH₂), 3.59 (s, 3H, N-CH₃), 3.66 (s, 3H, N-CH₃), 3.70 (br s, 8H, N-CH₂), 7.32 (d, 1H, *J*= 8.8 Hz, Ar), 6.92 (d, 1H, *J*= 2.3 Hz, Ar), 6.78 (dd, 1H, *J*= 8.8, 2.3 Hz, Ar), (ESI, m/z) 372 (M + 1), p.f. 60- 63 °C.

Referencias

1. Gao, L.; Wang, Y.; Song, D. *Chinese J. New Drugs* 2007, 16, 1960.
2. Heider A. and Niederle N. (2001) Efficacy and toxicity of bendamustine in patients with relapsed low-grade non-Hodgkin's lymphomas. *Anticancer Drugs* 12:725–729.
3. Aivado M, Schulte K, Henze L, Burger J, Finke J, and Haas R. (2002) Bendamustine in the treatment of chronic lymphocytic leukemia: results and future perspectives. *Semin Oncol* 29 (Suppl 13):19–22.

Síntesis de Paal-Knorr asistida por ultrasonido, obtención de pirroles 1,2,5-trisustituidos

Lydia Guadalupe Méndez de los Santos, Leticia Barajas Bermúdez, Catalina María Pérez Berumen, Aidé Sáenz Galindo

Universidad Autónoma de Coahuila, Blvd. Venustiano Carranza e Ing. José Cárdenas, Saltillo, Coahuila, 25280, México. Ibarajas@uadec.edu.mx

Empleando la síntesis de Paal-Knorr, se sintetizaron pirroles N-sustituidos a partir de 2,5-hexanodiona y las siguientes aminas: anilina, etanolamina, furfurilamina y fenilhidracina, usando como catalizador un ácido amigable con el medio ambiente y como fuente de activación la radiación de ultrasonido; se estudiaron reacciones sin disolvente y con etanol. Se obtuvieron rendimientos del 25 al 85%, y con tiempos de reacción de una a dos horas. Los productos se caracterizaron por espectroscopia infrarroja.



Síntesis de Paal-Knorr asistida por ultrasonido, obtención de pirroles 1,2,5-trisustituidos

Lydia Guadalupe Méndez de los Santos, Leticia Barajas Bermúdez, Catalina María Pérez Berumen, Aidé Sáenz Galindo

Universidad Autónoma de Coahuila, Blvd. Venustiano Carranza e Ing. José Cárdenas, Saltillo, Coahuila, 25280, México. Ibarajas@uadec.edu.mx

RESUMEN

Empleando la síntesis de Paal-Knorr, se sintetizaron pirroles N-sustituidos a partir de 2,5-hexanodiona y las siguientes aminas: anilina, etanolamina, furfúrilamina y fenilhidracina, usando como catalizador un ácido amigable con el medio ambiente y como fuente de activación la radiación de ultrasonido; se estudiaron reacciones sin disolvente y con etanol. Se obtuvieron rendimientos del 25 al 85%, y con tiempos de reacción de una a dos horas. Los productos se caracterizaron por espectroscopia infrarroja.

INTRODUCCIÓN

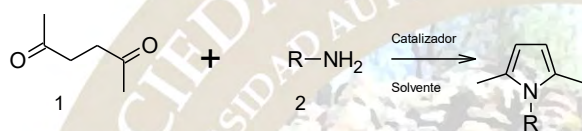
Los compuestos heterocíclicos poseen una gama amplia de propiedades biológicas tales como bactericida, antiviral, anti-inflamatorio, antitumoral y actividades antioxidantes.¹⁻² Entre los heterocíclicos, el núcleo de pirrol siempre ha sido uno de los más importantes³ en muchos campos de interés por su bioactividad con aplicaciones medicinales y en síntesis de polímeros conductores.⁴⁻⁶ Entre los métodos clásicos para la síntesis de pirroles se encuentran las siguientes: la reacción de Hantzsch⁷, la reacción de Knorr⁸ y la reacción de Paal-Knorr⁹, esta última es una síntesis en la que se convierten α -dicetonas en pirroles mediante su condensación con aminas primarias (o amoníaco) en presencia de catalizadores¹⁰ ácidos. La síntesis de Paal-Knorr es con frecuencia la más aplicada en la síntesis de pirroles. Paal y Knorr de manera independiente estudiaron esta síntesis. Puesto que la reacción final para obtener el pirrol ocurre por la eliminación de dos moles de agua, la aplicación de un catalizador ácido es mecanísticamente fundamentada. En el año 2008 Zhan-Hui Zhang y colaboradores publicaron una síntesis llevada a cabo con asistencia de ultrasonido para obtener pirroles, empleando como catalizador cloruro de zirconio bajo condiciones libres de disolventes.¹¹ En 2012 Debasish Bandyopadhyay y colaboradores publicaron una síntesis de nuevos pirroles asistida por ultrasonido y catalizada por nitrato de bismuto pentahidratado, libre de disolvente.¹² La continua necesidad de nuevos pirroles, dio lugar a un amplio estudio de las técnicas sintéticas tradicionales, tales como la reacción de Paal-Knorr, desde el enfoque de la Química Verde. Se han estudiado catalizadores verdes, tales como ácidos sólidos, ácidos solubles en agua, estos catalizadores incluyen glutatión, yoduro de cobre (II) en carbono activado, entre otros, en la síntesis de una variedad de pirroles.¹³ En los últimos años se ha incrementado el uso de ultrasonido en las síntesis orgánicas como una fuente de activación más verde, llevando a cabo un gran número de reacciones orgánicas con buenos rendimientos, condiciones más suaves de reacción, con corto tiempo de reacción, considerándose estas condiciones moderadas bajo la irradiación de ultrasonido.¹⁴ En los últimos años se ha estado trabajando en la modificación de metodologías de síntesis de heterociclos aplicando algunos de los principios de la Química Verde. En el 2013, Fu-Jun Duan y colaboradores reportaron la síntesis de bupirrol, empleando

la síntesis de Paal-Knorr, en presencia de β -ciclodextrina como catalizador y agua como disolvente, el tiempo de reacción fue de 24 horas.¹⁵

En este trabajo se desarrolla una nueva metodología de reacción en síntesis de pirroles, reportando por primera vez el uso de ácido cítrico como catalizador y la irradiación con ultrasonido como fuente alterna de activación.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La síntesis de Paal-Knorr para obtener pirroles usa generalmente catalizadores ácidos, gasto de energía elevado, por las temperaturas de reflujo en algunas síntesis. En los últimos años se han reportado varias metodologías de llevar a cabo estas síntesis, usando como fuente de activación la radiación de ultrasonido, temperaturas no mayores a 50°C y como punto a su favor obteniendo buenos rendimientos. Se estudió una síntesis de pirroles empleando como fuente de activación el ultrasonido usando como materia prima en todas las síntesis 2,5-hexanodiona (1), con diferentes aminas primarias como la anilina, furfurilamina, etanolamina y fenilhidracina (2), las reacciones se estudiaron a diferentes concentraciones en etanol, así como reacciones libres de disolvente. En el esquema 1 se muestra la reacción general estudiada.



Esquema 1. Síntesis de Paal-Knorr

El objetivo de este trabajo fue implementar una metodología empleando ácido cítrico como catalizador, el cual es económico y accesible y promoviendo la reacción con ultrasonido. Cada síntesis se monitoreo por medio de cromatografía de capa fina, para determinar el tiempo de reacción. Todas las reacciones estudiadas se llevaban a cabo en un tiempo de una hora excepto la reacción que se llevó a cabo con aminoetanol. Se obtuvieron, productos tanto sólidos como líquidos. En la tabla 1 se muestran los rendimientos obtenidos, usando las diferentes aminas primarias.

Tabla 1. Rendimientos

Amina	Rendimientos %		
	Sin disolvente	5 mL etanol	10 mL etanol
Anilina	85	ND*	82
Aminoetanol	44	30	26
Fenilhidracina	ND*	20	45
Furfurilamina	39	18	ND*

ND: no determinado

Los productos de reacción fueron caracterizados por espectrometría infrarroja. La banda de estiramiento del grupo carbonilo de 2,5-hexanodiona en 1706 cm^{-1} , así como las bandas de estiramiento N-H de las aminas primarias estudiadas, desaparecieron en los productos de reacción, excepto en aminoetanol que aparecen sobrelapadas con el estiramiento del grupo O-H. Las bandas características del ácido cítrico, empleado como catalizador, en 1742 y 1694 cm^{-1} no se observan en los espectros FT-IR. En los espectros de FT-IR de los productos apareció la banda característica de flexión C-H del pirrol en 745 cm^{-1} ; en los pirroles sintetizados con anilina y fenilhidracina aparecieron las bandas de flexión de los enlaces carbonohidrógeno del anillo aromático mono sustituido en 692 y 740 cm^{-1} . Debido a los bajos rendimientos en los productos líquidos en un futuro sería mejor opción eliminar el disolvente y dar a cada una de las reacciones más tiempo de reacción y así obtener mejores rendimientos. Los espectros de FT-IR de los productos

obtenidos fueron muy parecidos a los reportados en la literatura, comprobándose la obtención de los diferentes pirroles sintetizados.

MATERIALES Y MÉTODOS

Reactivos: 2,5-hexanodiona (98%), fenilhidracina (99%), anilina (99%), furfuralamina (99%) y sulfato de sodio (99%) de marca Aldrich; ácido cítrico (99.5%) marca Fisher, aminoetanol marca Baker. Equipo: Baño de ultrasonido marca Branson modelo 5510, 50 W, fusiómetro Fisher, espectrofotómetro infrarrojo FT-IR con ATR de punta de diamante, Marca Perkin – Elmer Modelo GX.

Procedimiento General. En un matraz bola de una boca, se adicionaron los siguientes reactivos en cantidades equimolares 2,5-hexanodiona, la correspondiente amina y 1% en mol de ácido cítrico. La mezcla de reacción fue irradiada en un baño de ultrasonido a temperatura ambiente. La reacción fue monitoreada por cromatografía en capa delgada, empleando como fase estacionaria gel de sílice y como eluyente hexanoacetato de etilo (9:1). Se estudió la reacción sin disolvente y con disolvente (5 y 10 mL de etanol). Los productos sólidos se purificaron por re-cristalización y se secaron en una estufa al vacío. Los productos líquidos, se asilaron por medio de una extracción líquido-líquido. La fase orgánica se secó con sulfato de sodio anhidro y se evaporó el éter etílico en un evaporador rotatorio.

Caracterización. Los productos se caracterizaron por medio de espectroscopia FT-IR y se determinó su punto de fusión.

1-fenil-2,5-dimetilpirrol. FT-IR (ATR): 3100, 2919, 1596, 1493, 1400, 773, 745, 716, 694 cm^{-1} ; pf: 43°C.

1-furfuril-2,5-dimetilpirrol. FT-IR (ATR): 3107, 2974, 1576, 1504, 1441, 1007, 934, 883, 768, 735 cm^{-1} .

1-(2-hidroxietil)-2,5-dimetilpirrol. FT-IR (ATR): 3422, 3100, 2971, 1518, 1405, 1298, 1054, 747 cm^{-1} .

1-(fenilamino)-2,5-dimetilpirrol. FT-IR (ATR): 3275, 3029, 2918, 1598, 1490, 1234, 745, 692 cm^{-1} ; pf: 83°C.

CONCLUSIONES

Con esta metodología, para hacer más verde las condiciones de la síntesis de Paal-Knorr, se obtuvieron buenos rendimientos con anilina sin disolvente y empleando etanol como disolvente. El ácido cítrico es un catalizador muy amigable con el medio ambiente y muy económico, así como el ultrasonido es una excelente fuente de activación que nos ayuda a llevar las síntesis a bajas temperaturas. En un futuro se podría continuar con el estudio usando las condiciones utilizadas en este proyecto optimizando los tiempos de reacción y estudiando otros disolventes que mejoren los rendimientos y no sean nocivos para el medio ambiente.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] P. A. Jacobi, L. D. Coult, J. S. Guo and S. I. Leung, *J. Org. Chem.*, 2000, 65, 205. [2] A. Fürstner, *Angew. Chem.*, 2003, 115, 3706, (42-3528). [3] A. G. MacDiarmid, *Synth. Met.*, 1997, 84, 27. [4] A. Adhikari, S. Radhakrishnan, M. Vijayan, *J. Appl. Polym. Sci.* 2012, 125. [5] P.J. Kim, O.P. Kwon, M. Jazbinsek, H. Yun, P. Gunter, *Dyes Pigm.* 2010, 86, 149-154. [6] J.L. Sessler, P. Anzenbacher, H. Miyaji, K. Jursikova, E.R. Bleasdale, P.A. Gale, *Chem. Res.* 2010, 39, 3471-3478. [7] A. W. Trautwein, R. D. Süßmuth and G. Jung, *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, 1998, 8, 2381. [8] J. M. Hamby and J. C. Hodges, *Heterocycles*, 1993, 35, 843. [9] P. K. Chiu, K. H. Lui, P. N. Maini and M. P. Sammes, *Tetrahedron*, 1990, 46, 3439. [10] S. X. Yu and P. W. L. Quesne, *Tetrahedron Lett.* 1995, 36, 6205. [11] Zhan-Hui Zhang, Jian-Jiong Li, Tong-Shan Li, *Ultrasonics Sonochem.* 2008, 15, 673-676. [12] Debasish Bandyopadhyay, Sanghamitra Mukherjee, Jose C. Granados, John D. Short, Bimal K. Banik, *European Journal of Medicinal Chemistry*, 2012, 50, 209-215. [13] R. B. N. Baig and R. S. Varma, *Green Chem.* 2013, 15, 398. [14] J. T. Li, S.-X. Wang, G.-F. Chen, T.-S. Li, *Curr. Org. Synth* 2005, 2, 415. S.-X. Wang, X.-W. Li, J.-T. Li, 2008, 15, 33. [15] H.J. Zang, M.L. Wang, J. Song, *Ultrason. Sonochem.* 2009, 16, 301-303.

SÍNTESIS DE NITRO BENZOATOS DE ISOAMILO

Alam Yair Hidalgo de los Santos^{1*}, Dra. Nancy Romero Ceronio¹, Carlos Ernesto Lobato García¹, Jorge Arturo Hernández López¹, José Antonio Ramírez Guzmán¹.

1) Universidad Juárez Autónoma de Tabasco, División Académica de Ciencias Básicas. Carretera Cunduacán - Jalpa de Méndez km 1, Estado de Tabasco, A.P. 24, C.P. 86690. Tel (+52) (914) 3360928, e-mail: alam_yair_hidalgo@hotmail.com, nrceroni@gmail.com, jor_art88@hotmail.com, Antonio_2008_a@hotmail.com.

Resumen

En este trabajo se presenta la síntesis de 3-nitrobenzoato de isoamilo y 4-nitrobenzoato de isoamilo a partir de la reacción de esterificación de Fischer. Es importante mencionar que esta reacción se emplea para la obtención del acetato de isoamilo (aceite de plátano). A partir de los ácidos nitro benzoicos correspondientes se exploró el alcance la metodología como una estrategia didáctica. Los productos obtenidos fueron caracterizados por espectrofotómetro de Ultravioleta Visible (UV-Vis) y CCF.

Introducción

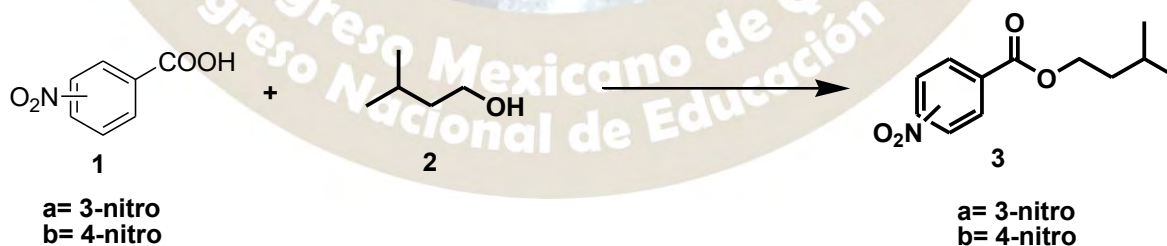
Los Benzoatos son plastificantes de alto rendimiento derivados del ácido benzoico y alcoholes multifuncionales. Excelente alternativa a los ftalatos, los plastificantes benzoatos otorgan propiedades peculiares, como un alto poder de solubilidad, y la disminución de la temperatura de gelificación, sobretodo en películas derivadas del vinilo. Los benzoatos están especialmente indicados cuando se requieren propiedades anti manchas, como es el caso de los revestimientos para suelos y fondos de pantalla. Tienen baja toxicidad y una adecuada dispersabilidad acuosa que hace que estos productos sean idóneos en las emulsiones Vinílicas/Acrílicas y otras aplicaciones especiales, como los cosméticos y algunos dispositivos médicos. [1-2]

La esterificación de Fischer convierte los ácidos carboxílicos y los alcoholes en ésteres por sustitución nucleofílica en el grupo acilo, catalizada por un ácido. En la reacción global el grupo -OH de la función carboxílica es reemplazado por el grupo -OR'. En este trabajo se realizó la síntesis de 3-nitro benzoato de isoamilo y 4-nitro benzoato de isoamilo a partir de la reacción de esterificación de Fischer. [3]

La obtención del acetato de isoamilo (aceite de plátano) es una práctica de laboratorio muy difundida, en este trabajo se empleó los ácidos nitro benzoicos, reemplazado por el ácido acético con el propósito de explorar el alcance de la metodología empleada para la síntesis de acetato de isoamilo. A los productos que obtuvimos los caracterizamos por Espectrofotómetro de Ultravioleta Visible (UV-Vis).

Experimentación

La síntesis de nitro benzoatos de isoamilo **3a-b**, se utilizó la metodología para obtener acetato de isoamilo por Esterificación de Fischer. [3-4]



Esquema 1

Procedimiento

1.- En un matraz esmerilado se colocó 1.0 gramos de ácido correspondiente, 2 mL de alcohol isoamilico y 0.5 mL de ácido sulfúrico. La mezcla de reacción se calentó a temperatura de reflujo hasta observar el consumo total de la materia prima por CCF, aproximadamente 50 minutos. Figura 1.

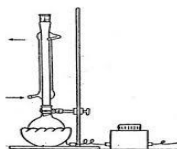


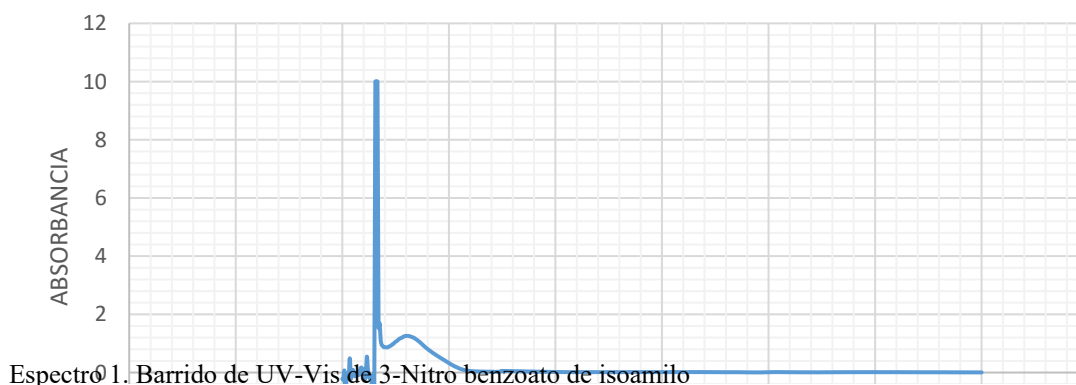
Figura1. Sistema a calentamiento a reflujo.

- 2.- Después del tiempo transcurrido se suspendió el calentamiento y se dejó enfriar la mezcla de reacción a temperatura ambiente.
- 3.- Se vertió la mezcla fría a un embudo de separación y se agregó 10 mL de agua fría destilada, se lavó el matraz de reacción con 2 mL de agua y se adicionó al embudo, enseguida se agitó 3 veces el embudo y se dejó reposar hasta que las mezclas se separaran. (Fase orgánica y fase acuosa)
- 4.- Se realizó una separación de fases desechando la fase acuosa. A la fase orgánica se le agregó 0.1 gr aproximadamente de sulfato de sodio anhidrido, esto para secar la fase orgánica.
- 5.- Una vez seca la muestra, se evaporó a 150°C, de esta forma se obtuvo el aceite del benzoato de isoamilo.

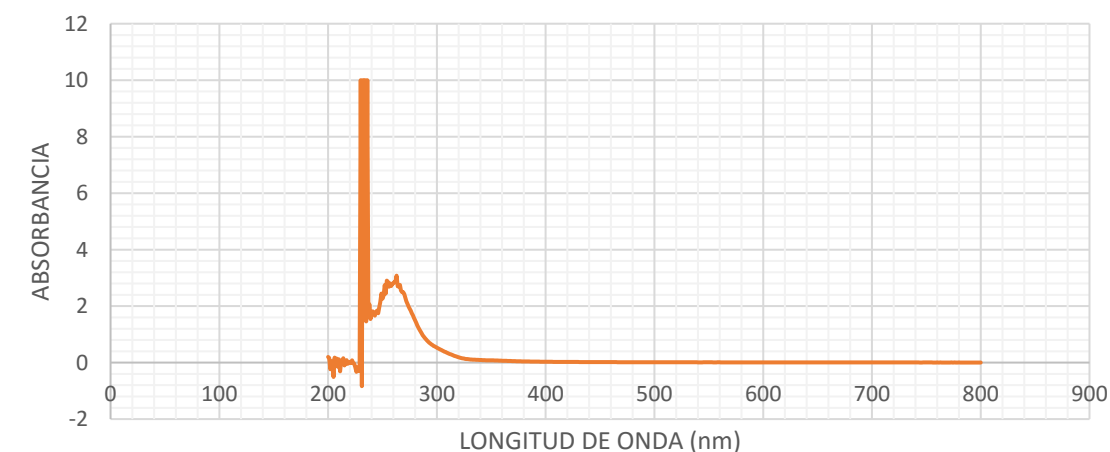
Resultados y discusión

Los benzoatos **3a** y **3b** se obtuvieron con rendimientos favorables, lo que muestra la versatilidad de la técnica empleada. A continuación se presentan los espectros de UV-Vis de los benzoatos obtenidos.

3-nitro-benzoato de isoamilo, **3a**



4-nitro-benzoato de isoamilo, **3b**

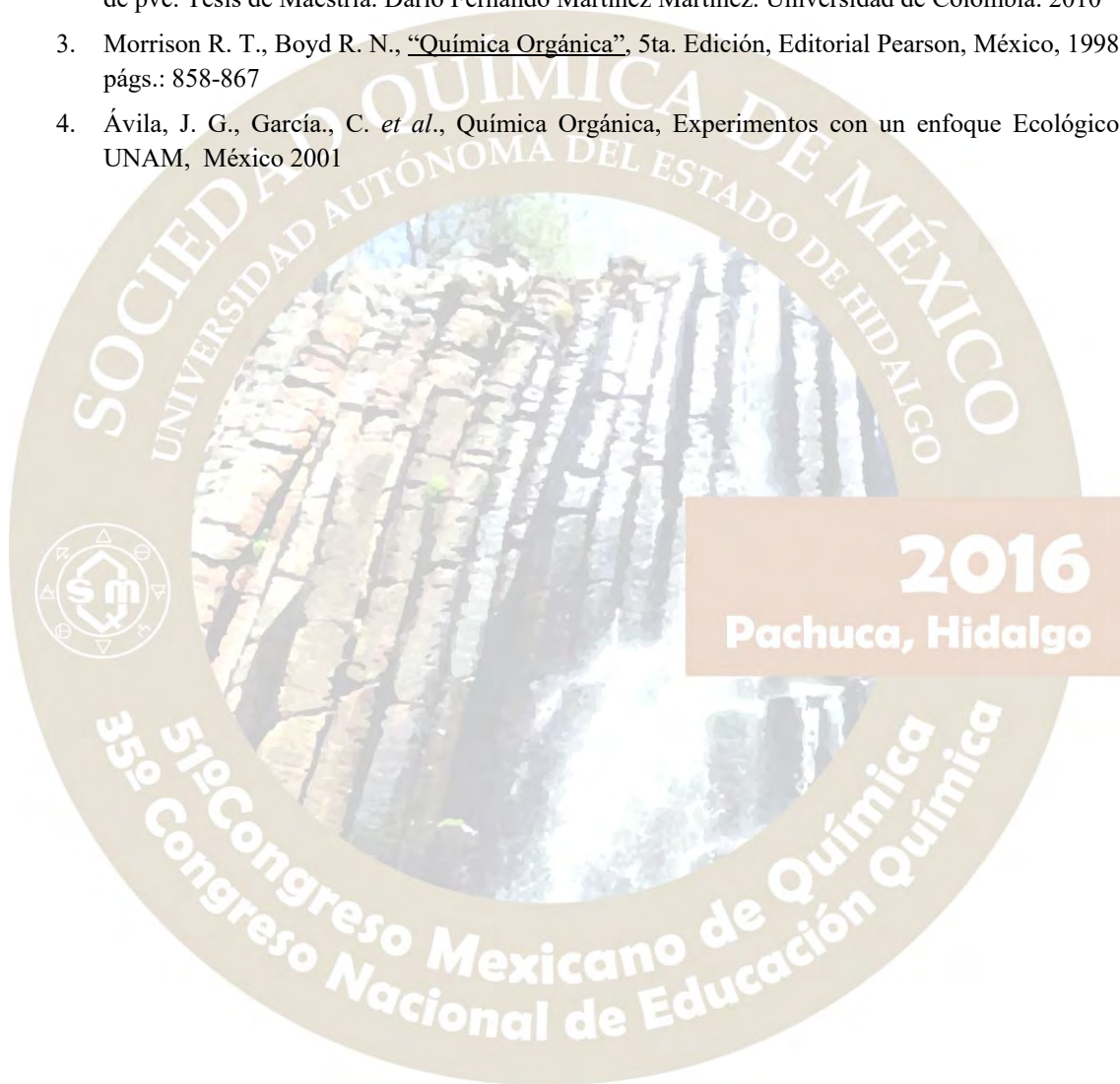


Conclusión

Los resultados obtenidos demostraron la versatilidad de la metodología empleada para la obtención del acetato de isoamilo. Además, esta experiencia fomenta en el alumno la competencia de adaptación de metodologías sintéticas como vía para explorar el alcance de una reacción determinada y demuestra la coincidencia de reactividad en compuestos de igual grupo funcional.

Referencias

1. Condensia química. S.A. Información consultada 20 de junio del 2016 de <http://www.condensiaquimica.es/page.php?id=29>
2. Producción de ésteres de poliglicerol y evaluación de diferentes formulaciones como plastificante de pvc. Tesis de Maestría. Darío Fernando Martínez Martínez. Universidad de Colombia. 2010
3. Morrison R. T., Boyd R. N., *“Química Orgánica”*, 5ta. Edición, Editorial Pearson, México, 1998, págs.: 858-867
4. Ávila, J. G., García, C. *et al.*, Química Orgánica, Experimentos con un enfoque Ecológico, UNAM, México 2001



Síntesis de ureas y tioureas derivadas de 2-arilbenzoxazoles y su aplicación como organocatalizadores en reacciones de tipo Friedel Crafts

Carlos Ernesto Reyes Escobedo, Susana Rojas Lima, Heraclio López Ruíz.

Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, Área Académica de Química. Carretera Pachuca - Tulancingo Km 4.5, Mineral de la Reforma Hidalgo, C.P.42184, heraclio@uaeh.edu.mx

Derivados de ureas y tioureas han sido utilizados como organocatalizadores de forma muy eficiente en la formación de enlaces C-C, su efectividad se debe a que éstas son capaces de inducir interacciones por puente de hidrógeno para activar a los sustratos durante el estado de transición durante una reacción química. En nuestro grupo de trabajo llevamos a cabo la preparación de ureas y tioureas derivadas de 2-arilbenzoxazoles; su actividad organocatalítica fue evaluada en reacciones de tipo Friedel Crafts en indoles bajo irradiación con MO obteniendo excelentes resultados.



SÍNTESIS DE UREAS Y TIOUREAS DERIVADAS DE 2-ARILBENZOXAZOLES Y SU APLICACIÓN COMO ORGANOCATALIZADORES EN REACCIONES DE TIPO FRIEDEL CRAFTS

Carlos Ernesto Reyes Escobedo, Susana Rojas Lima, Heraclio López Ruíz.

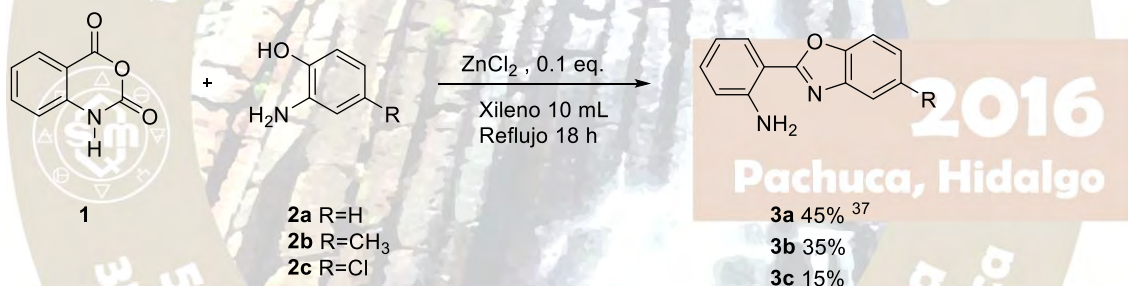
Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, Área Académica de Química. Carretera Pachuca - Tulancingo Km 4.5, Mineral de la Reforma Hidalgo, C.P.42184, heraclio@uaeh.edu.mx

Introducción

Ureas sustituidas son de gran interés debido a las aplicaciones que presentan como pesticidas, reguladores del crecimiento de plantas, aditivos, polímeros, como colorantes y en medicina¹. Particularmente derivados de ureas y tioureas han sido utilizados de forma muy eficiente como organocatalizadores en la formación de enlaces C-C y cuya efectividad se debe a que éstas son capaces de inducir interacciones por puente de hidrógeno durante el estado de transición entre las especies reaccionantes². En el presente trabajo se llevó a cabo la síntesis de nuevas tioureas, derivadas de 2-aminobenzoxazoles y su aplicación en la síntesis de bis(indolil)alcanos. El análisis estructural de los compuestos obtenidos se llevó a cabo por técnicas espectroscópicas de resonancia magnética nuclear, infrarrojo y en algunos casos difracción de rayos-X de monocristal.

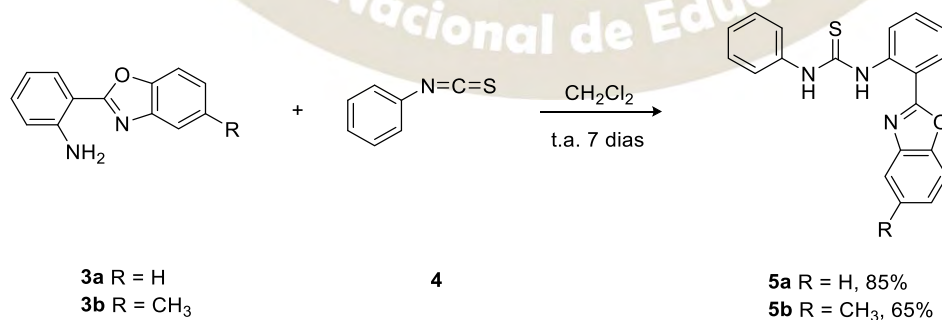
Resultados y Discusión

En la primer parte de este trabajo, llevé a cabo la síntesis de 2-(2-aminofenil)benzoxazoles aprovechando la versatilidad del anhídrido isatóico y utilizando la metodología descrita previamente por nuestro grupo de investigación.³ La cual consiste en hacer reaccionar este anhídrido con el 2-aminofenol (**2a**), 2-amino-4-metilfenol (**2b**) y 2-amino-4-clorofenol (**2c**) en presencia de ZnCl₂ como catalizador a reflujo en xileno (Esquema 1). Los resultados obtenidos muestran rendimientos moderados.



Esquema 1

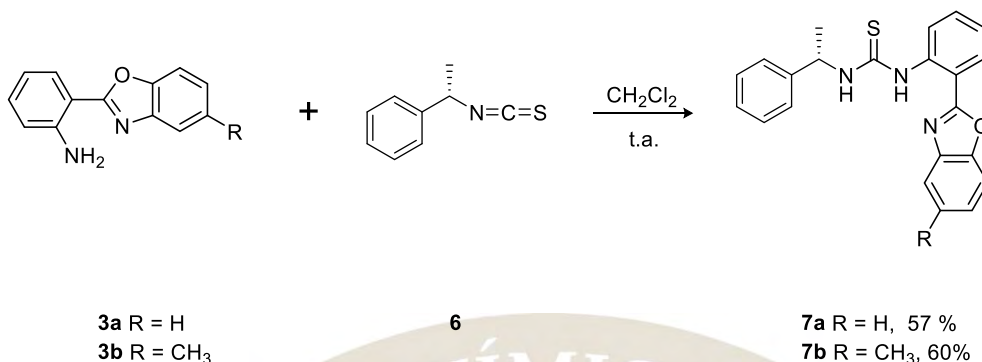
Una vez sintetizados y caracterizados los benzoxazoles **3a** y **3b**, se llevó a cabo la síntesis de las tioureas **5a-b** a través de la reacción de adición de los 2-(2'-aminofenil)benzoxazoles **3a** y **3b** al fenilisotiocianato utilizando diclorometano como disolvente en agitación constante a temperatura ambiente; como se muestra en el Esquema 2. La purificación del compuesto se realizó mediante cristalización obteniendo rendimientos moderados.



Esquema 2

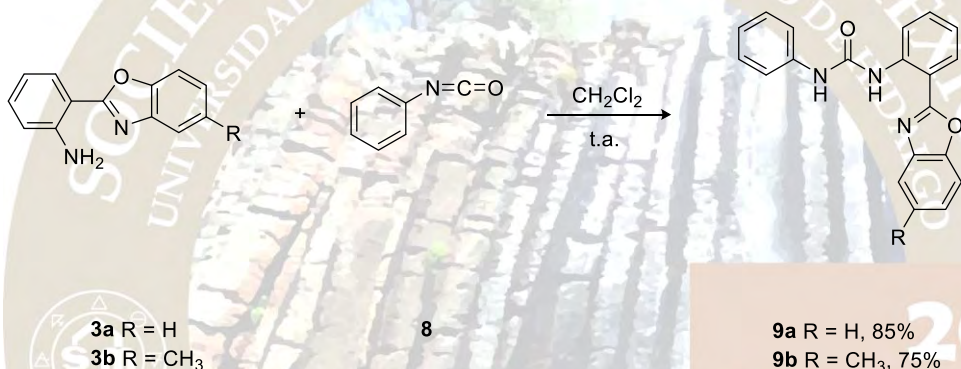
Así mismo, la síntesis de tioureas quirales **7a-b** se llevó a cabo mediante la reacción de los 2-aminobenzoxazoles **3a** y **3b** con (*S*)- α -isotiocianato de metilbencilo (**6**) utilizando diclorometano como

disolvente en agitación constante a temperatura ambiente; obteniéndose las tioureas correspondientes con rendimientos moderados (Esquema 3)



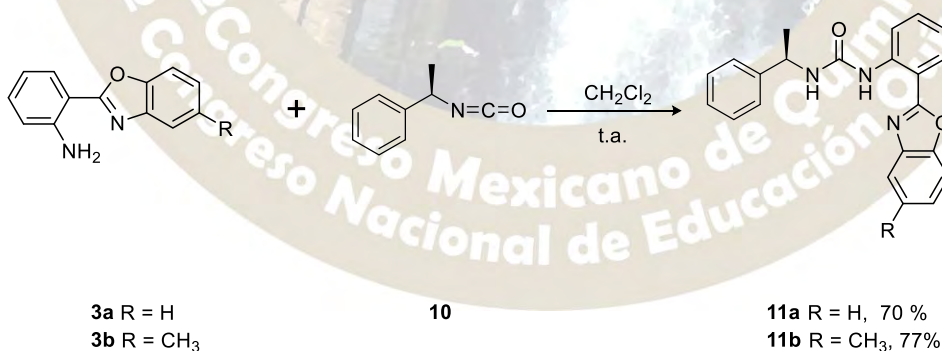
Esquema 3

Por otro lado, la preparación de las ureas **9a** y **9b** se llevó a cabo utilizando los benzoxazoles **3a** y **3b** en presencia de fenilisocianato (**8**) utilizando diclorometano como disolvente en agitación constante a temperatura ambiente; como se muestra en el Esquema 4

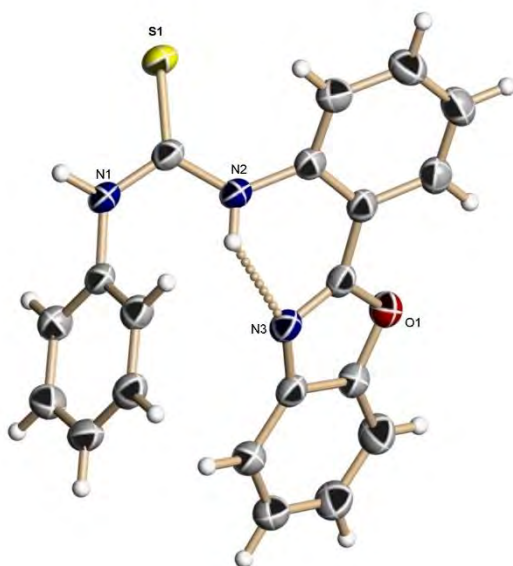


Esquema 4

Además, se realizó la síntesis de ureas quirales **11a** y **11b** utilizando los benzoxazoles **3a** y **3b** y el (*R*)- α -isocianato de metilbencilo (**10**) en diclorometano a temperatura ambiente como se muestra en el Esquema 5



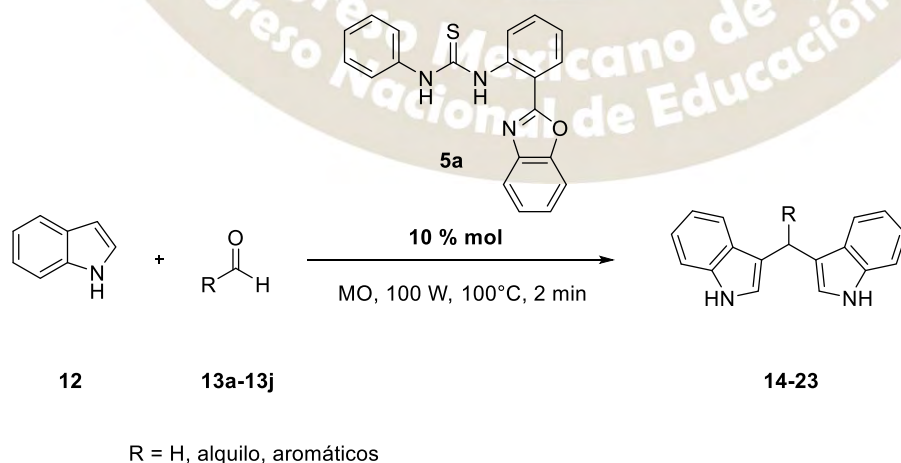
Esquema 5



Evaluación catalítica

En la actualidad, un método alternativo en la síntesis química es mediante el uso de organocatalizadores y/o mediante el calentamiento utilizando radiación de microondas (MO); estos procesos han permitido llevar a cabo transformaciones químicas con mejores rendimientos y tiempos de reacción cortos, debido a que el calentamiento mediante esta técnica es más efectivo y rápido en comparación con el calentamiento utilizando la técnica convencional.⁴

Bajo este principio se decidió evaluar la reacción de Friedel-Crafts catalizada por 1-(2-(benzoxazol-2-il)fenil)-3-feniltiourea (**5a**) con diferentes aldehídos y el indol bajo irradiación de microondas con la intención de reducir los tiempos de reacción, obteniendo rendimientos de moderados a buenos. Cabe mencionar que el organocatalizador se recupera mediante cromatografía y/o cristalización fraccionada. Esquema 6



Esquema 6

La purificación de todos los compuestos se llevó a cabo mediante cromatografía flash, filtración o recristalización. La caracterización estructural de todos los compuestos se realizó mediante RMN de ^1H y ^{13}C utilizando experimentos en dos dimensiones COSY, HMBC y HSQC. Así como mediante difracción de rayos-X de monocristal. Para los compuestos **4**, **5**, **9** y **11** se lograron obtener cristales adecuados para su estudio mediante difracción de Rayos-X de monocristal. En todos los casos se observó una interacción intramolecular mediante enlace por puente de hidrogeno entre uno de los hidrogeno del grupo tiourea o urea y el átomo de nitrógeno del anillo del benzoxazol.

Conclusiones

Se estableció una metodología eficiente para la preparación de tioureas y ureas mediante la reacción de los 2-(2'-aminofenil)benzoxazoles en presencia de fenilisotiocianatos o fenilisocianatos. Esta metodología se aplicó para la preparación de tioureas y ureas quirales derivadas de la α -feniletilamina. Cabe mencionar que con la finalidad de estudiar el alcance de los organocatalizadores sintetizados, se llevó a cabo la evaluación del compuesto **5a** en la reacción de tipo Friedel-Crafts, utilizando dos equivalentes de indol, un equivalente de aldehído y 10 % mol del organocatalizador, obteniéndose como productos principales los bis(indolil)metanos con rendimientos de moderados a buenos. Una de las ventajas de este método es que permite el uso de aldehídos con grupos funcionales sensibles a la presencia de ácidos.

Referencias

- 1) Vishyakova, T.P.; Golubeva I.A. Glevova E.V. *Russian Chem. Rev.* 1985, *54*, 249-261
- 2) a) Serdyuk, O. V., Heckel C. M. and Tsogoeva S. B. *Org. Biomol. Chem.*, 2013, *11*, 7051-707. b) Nguyen, T.; Toffano, M.; Bournaud, C.; Vo-Thanh, G.; *Tetrahedron Letters*, 2014, *55*, 6377-6380. 38.
- 3) Pérez-Pérez, I.; Martínez-Otero, D.; Rojas-Lima, S. and López-Ruiz, H.. *Acta Cryst.* 2015. *E71*, 188-191.
- 4) Hoz, A.; Diaz, A.; Moreno, A. *Chem. Soc. Rev.*, **2005**, *34*, 164.

UNIVERSIDAD DE HIDALGO
MÉXICO
Pachuca, Hidalgo
51° Congreso Mexicano de Química
35° Congreso Nacional de Educación Química

ACTIVIDAD CATALÍTICA DE CUO, HIDROTALCITA CALCINADA (HTC) CU/AL Y HTC CU/MG/AL EN LA SÍNTESIS DE 1,2,3-TRIAZOLES 1,4-DISUSTITUIDOS

Martínez Cruz Ivonne Karina¹, Ángeles Beltrán Deyanira¹, Negrón Silva Guillermo E.^{1*}, Lomas Romero Leticia².

¹Universidad Autónoma Metropolitana-Azcapotzalco, Departamento de Ciencias Básicas, Av. San Pablo No. 180, Col. Reynosa Tamaulipas, Ciudad de México, México. CP 02200.

²Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa, Departamento de Química, Av. San Rafael Atlixco, No.186, Col. Vicentina, Ciudad de México, México. CP 09340.

*Autor para correspondencia: gns@correo.azc.uam.mx

Resumen

Se realizó un estudio comparativo de la actividad catalítica del óxido de cobre (II) comercial, HTc Cu/Al preparada por el método de coprecipitación seguida de calcinación y HTc Cu/Mg/Al sintetizada por impregnación de la hidrotalcita Mg/Al con acetato de cobre y posterior calcinación, en una reacción “click” multicomponente de obtención de 1,2,3-triazoles 1,4-disustituidos, siendo los dos primeros los más eficientes, con la ventaja de que el segundo se puede recuperar y reutilizar.

Introducción

La cicloadición alquino-azida catalizada por cobre (CuAAC), permite sintetizar de manera eficiente, regioselectiva y en condiciones suaves de reacción (Química “Click”) 1,2,3-triazoles 1,4-disustituidos, lo que ha encontrado múltiples aplicaciones en la síntesis de una gran variedad de compuestos, desde su descubrimiento por Sharpless y colaboradores [1]. En virtud de la tolerancia de los grupos funcionales a las condiciones de reacción de la CuAAC, ha permitido que se pueda generar in “situ” la azida orgánica haciendo que la CuAAC adquiera el carácter de una reacción de multicomponente (MCR) [2], constituyendo un método muy socorrido de preparación de una gran variedad de triazoles con propiedades farmacológicas [3] e inhibidoras de la corrosión de aceros [4]. El uso de catalizadores heterogéneos tipo hidrotalcitas [5], en las reacciones CuAAC de carácter MCR simplifica los procesos de purificación y permite su reutilización, lo que constituye un aporte al desarrollo de una química amigable con el medio ambiente.

Parte experimental

Síntesis del 5-metoxi-2-(prop-2-in-1-ilo)benzaldehído 3c

En un matraz bola con una barra de agitación magnética, se colocaron 1gr (7.35 mmoles) del producto comercial 2 hidroxí-5metilbenzaldehído, 1.6 equivalentes de bromuro de propargilo **2**, 1.3 equivalentes carbonato de potasio y 20 mL de acetona. La reacción se calentó en un baño de aceite a 65°C durante 2.5 h. El crudo de reacción se enfrió y se extrajo con acetato de etilo (3 veces), a la fase orgánica se le agregó carbón activado y se dejó en agitación durante 30 min. Posteriormente se filtró con celita y se evaporó a sequedad. Se recrystalizó, obteniéndose un sólido amarillo con punto de fusión de 84-86°C y con un rendimiento de 85%.

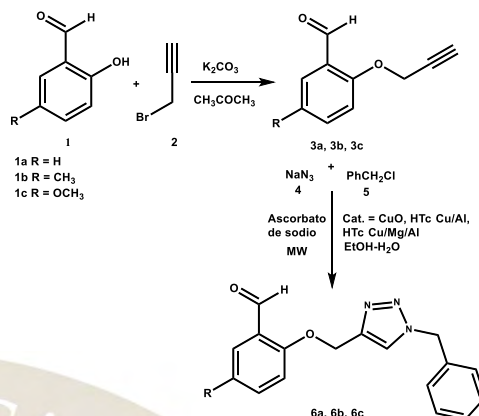
Síntesis de 2-((1-bencil-1H-1,2,3-triazol-4-il)metoxi)-5-metoxibenzaldehído 6c

El óxido de cobre (II) se utilizó tal cual como lo provee Merck y las hidrotalcitas calcinadas (HTc) Cu/Al y Cu/Mg/Al se prepararon y se caracterizaron tal como fueron descritas en las referencias [6,7].

En un tubo con una barra de agitación magnética, se colocaron 50 mg (0.26 mmoles) del derivado propargilado 5-metoxi-2-(prop-2-yn-1-ilo)benzaldehído **3c**, posteriormente se le agregó 20 mg de ascorbato de sodio, 1.2 equivalentes de azida de sodio **4**, 1.2 equivalentes de cloruro de bencilo **5** y 20 mg de la HTc Cu/Al, finalmente se adicionó 2 mL de etanol-agua (3:1). La mezcla de reacción se colocó en un reactor de microondas (CEM discover) durante 30 min a 80 °C y 30W. El crudo de reacción se purificó por cromatografía de columna de sílice utilizando como eluyente diclorometano-etanol (95:5). Se obtuvo el triazol **6c** como un sólido blanco con punto de fusión 94-96°C y con un rendimiento 92%.

Resultados y discusión

En el proceso multifuncional “click” se realizó inicialmente la síntesis del derivado propargilado **3**, esto incluyó la deprotonación del grupo hidroxilo en medio básico y la subsecuente sustitución nucleofílica con bromuro de propargilo **2**. Teniendo disponible el precursor propargilado, se procedió a realizar la síntesis de 1,2,3 triazol 1,4 disustituido **6**, mediante una reacción multicomponente catalizada por CuO, HTc Cu/Al y HTc Cu/Mg/Al, en presencia de ascorbato de sodio como agente reductor, en etanol-agua asistida por microondas (Esquema 1). El catalizador más eficiente en las condiciones experimentales descritas previamente resultó ser la hidrotalcita calcinada Cu/Al y el menos eficiente la hidrotalcita Mg/Al impregnada con acetato de cobre seguida de una calcinación HTc Cu/Mg/Al (Tabla 1).

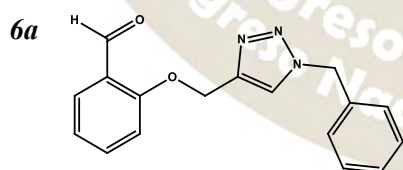


Esquema 1. Síntesis del 1,2,3 triazol 1,4 disustituido **6**

Tabla 1. Rendimientos de los derivados propargilados **3** y los 1,2,3-triazoles 1,4 disustituidos **6**.

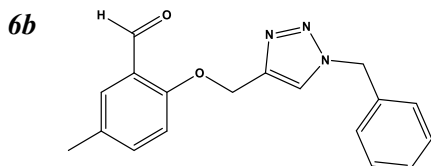
Derivado propargilado	Rendimiento %	1,2,3-triazol 1,4 disustituido	Rendimiento %		
	94		CuO	HTc Cu/Al	HTc Cu/Mg/Al
3^a	94	6a	61	64	55
3b	75	6b	62	71	66
3c	85	6c	86	92	34

Caracterización de los triazoles.



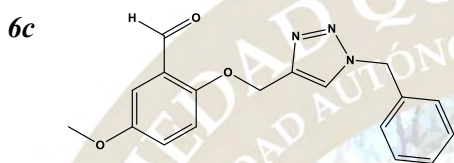
2-((1-bencil-1H-1,2,3-triazol-4-il)metoxi)benzaldehído.

Se obtuvo un sólido blanco con p.f. 135-137°C. FT-IR/ATR ν_{\max} cm^{-1} : 3143.87-2878.29 (C-H), 1667.21 (C=O), 1595.63 (C=C), 1480.79-1397.4 (N=N). ^1H RMN (400MHz, CDCl_3): δ =5.3 (s, 2H, CH_2), 5.56 (s, 2H, CH_2), 7.06-7.84 (m, 10H, CH), 10.43 (s, 1H, CHO). ^{13}C NMR (100.6 MHz, CDCl_3): δ = 54.44 (CH_2), 62.63 (CH_2), 113.06, 121.36, 125.13-136, 160.44 (CH), 189.58 (CHO). $[\text{M}+1]^+ = 294$, $[\text{M}+29]^+ = 322$, $[\text{M}+41]^+ = 334$ y el fragmento $[\text{M}-202]^+ = 91$.



2-((1-bencil-1H-1,2,3-triazol-4-il)metoxi)-5-metil-benzaldehído.

Se obtuvo un sólido blanco con p.f. 118-121°C. FT-IR/ATR ν_{\max} cm^{-1} : 3147.64-2900.81 (C-H), 1677.65 (C=O), 1611.16 (C=C), 1490.58-1400.82 (N=N). ^1H RMN (400MHz, CDCl_3): δ =2.33 (s, 3H, CH_3), 5.3 (s, 2H, CH_2), 5.57 (s, 2H, CH_2), 7.06-7.64 (m, 9H, CH), 10.41 (s, 1H, CHO). ^{13}C NMR (100.6 MHz, CDCl_3): δ = 20.28 (CH_3), 54.36 (CH_2), 62.79 (CH_2), 113.14, 113.14-158.57 (CH), 189.75 (CHO). $[\text{M}+1]^+ = 308$, $[\text{M}+29]^+ = 336$, $[\text{M}+41]^+ = 348$ y el fragmento $[\text{M}-216]^+ = 91$



2 - ((1-bencil-1H-1,2,3-triazol-4-il)metoxi)-5-metoxibenzaldehído.

Se obtuvo un sólido blanco con p.f. 94-96°C. FT-IR/ATR ν_{\max} cm^{-1} : 3280.41-2928.23 (C-H), 1659.24 (C=O), 1605.16 (C=C), 1493.17-1422.76 (N=N). ^1H RMN (400MHz, CDCl_3): δ =3.81 (s, 3H, CH_3), 5.28 (s, 2H, CH_2), 5.57 (s, 2H, CH_2), 7.13-7.55 (m, 9H, CH), 10.4 (s, 1H, CHO). ^{13}C NMR (100.6 MHz, CDCl_3): δ = 54.34 (CH_3), 55.8 (CH_2), 63.35 (CH_2), 110.55, 115.24, 122.71-134.32, 144, 154, 155.2 (CH), 189.37 (CHO). $[\text{M}+1]^+ = 324$, $[\text{M}+29]^+ = 352$, $[\text{M}+41]^+ = 364$ y el fragmento $[\text{M}-232]^+ = 91$.

Conclusiones

El material sólido hidrotalcita calcinada (HTc) Cu/Al fue el más eficiente catalizador en la síntesis de los triazoles 2-((1-bencil-1H-1,2,3-triazol-4-il)metoxi)benzaldehído, 2-((1-bencil-1H-1,2,3-triazol-4-il)metoxi)-5-metil-benzaldehído y 2-((1-bencil-1H-1,2,3-triazol-4-il)metoxi)-5-metoxibenzaldehído en condiciones de reacción de tres componentes (MCR) asistida por microondas durante 30 minutos y siendo el catalizador menos eficiente la HTc Cu/Mg/Al. Los catalizadores tipo hidrotalcitas son fáciles de recuperar y reutilizar en varios tipos de reacción.

Agradecimientos

A los Proyectos CONACyT 181448, al Divisional CB010-13 UAM-A y la beca de ayudante SNI.

Referencias

- [1] Rostovtsev, V. V.; Green, L. G.; Fokin, V. V.; Sharpless, K. B. *Angew. Chem. Int. Ed.* 41, 2596, 2002.
- [2] a) Feldman, A. K.; Colasson, B.; Fokin, V. V. One-Pot Synthesis of 1,4-Disubstituted 1,2,3-Triazoles from In Situ Generated Azides. *Org. Lett.* 6, 3897, 2004. b) Sidra Hassana and Thomas J. J. Muller. *Adv. Synth. Catal.* 357, 617-666, 2015.
- [3] Sandip G. Agalave, Suleman R. Maujan, and Vandana S. Pore. *Chem. Asian J.* 6, 2696-271, 2011.
- [4] Rodrigo González-Olvera, Viridiana Román-Rodríguez, Guillermo E. Negrón-Silva, Araceli Espinoza Vázquez, Francisco Javier Rodríguez-Gómez and Rosa Santillan. *Molecules*, 21, 250, 2016.
- [5] Thangaraj Baskaran, Jayaraj Christopher and Ayyamperumal Sakthivel. *RSC Adv.* 5, 98853, 2015.
- [6] R. González-Olvera, C. I. Urquiza-Castro, G. E. Negrón-Silva, D. Angeles-Beltrán, L. Lomas-Romero, A. Gutiérrez-Carrillo, V. H. Lara, R. Santillan, J. A. Morales-Serna. *RSC Advances*, 6, 63660- 63666, 2016.
- [7] Manish Dixit, Manish Mishra, P.A. Joshi, D.O Shah. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 19, 458-468, 2013.

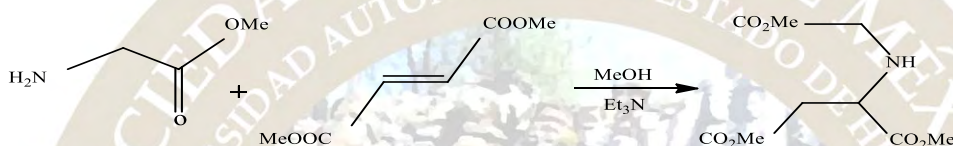
REACCIONES TENDIENTES A LA SÍNTESIS DE HETEROCICLOS β -LACTÁMICOS

José Roberto Villagómez-Ibarra¹, Clara Susana Martínez-Polo¹, Yanelly Tolentino-Zongua¹, Cesar Abelardo González-Ramírez¹, J. Jesús Martín Torres-Valencia¹, Heraclio López-Ruiz¹

¹Área Académica de Química, Instituto de Ciencias Básicas e Ingeniería, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo. Ciudad del Conocimiento, Km. 4.5 carr. Pachuca-Tulancingo S/N, Mineral de la Reforma Hgo. C.P. 42184. jrvi@uah.edu.mx.

RESUMEN

La química orgánica heterocíclica es una rama muy grande e importante de la química orgánica. Los compuestos heterocíclicos por su parte también tienen un gran número de aplicaciones industriales y muchos de ellos son obtenidos de la naturaleza y algunos son sintéticos. En este trabajo, se muestran las reacciones que se han realizado con la finalidad de sintetizar heterociclos β -lactámicos a partir de los ésteres de glicina y ácido fumárico. La reacción entre estos dos ésteres permite preparar el 2-(O-metil-N-glicinil) succinato de metilo. También se discute la reacción de este con MeONa en metanol para obtener la N-carboximetil-4-carboxi-2-azetidiona.



INTRODUCCIÓN

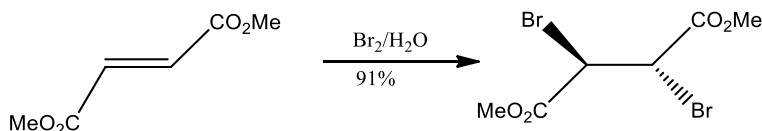
Las azetidinas sustituidas son heterociclos de cuatro miembros con nitrógeno importantes, las cuales son componentes de antibióticos como la penicilina y la cefalosporina. La reactividad del grupo carbonilo es la responsable de la actividad biológica de estos antibióticos. La actividad de β -lactamasas constituye el principal mecanismo de resistencia de las bacterias a los antibióticos β -lactámicos¹. Esta actividad está dirigida específicamente a la hidrólisis de la unión β -lactama del anillo, provocando la producción de un compuesto ácido carente de actividad antibacteriana.

Los carbapenemos son antibióticos de origen natural, que se obtienen de diferentes especies de estreptomicos, aunque en la actualidad se sintetizan en laboratorio. Se caracterizan por poseer una elevada eficacia contra microorganismos grampositivos y estabilidad frente a las beta-lactamasas. El primer carbapenemo que se sintetizó fue la tienamicina, caracterizada por un amplio espectro de acción y resistencia a beta-lactamasas y que ejerce también una acción inhibitoria sobre estas enzimas.^{2,3,4}

El presente trabajo consiste en sintetizar heterociclos que puedan servir como precursores de antibióticos del tipo carbapenem y carbacephem, antibióticos de amplio espectro con el anillo β -lactama. Se busca que sea una síntesis corta y eficiente basadas en materias primas accesibles y reacciones de buen rendimiento.

MATERIALES Y PROCEDIMIENTO

Las reacciones empiezan con la preparación del 2-aminoacetato de metilo y el fumarato de metilo, aunque también se pueden conseguir de forma comercial. El fumarato de metilo se hizo reaccionar con Br₂ en agua dando el dibromuro correspondiente.



En un matraz de 100 ml se preparó una suspensión de 5 g (0.034 mol) de fumarato de metilo en 10 ml de agua a una temperatura de 50-70 °C, se agregaron poco a poco 4.2 ml (0.08 mol) de bromo, al término de la adición se calentó durante 10 minutos más a la misma temperatura. Al término de la reacción, se enfrió el exterior del matraz hasta 10° C durante 20 minutos, posteriormente se filtró la solución y se lavó con un

poco de agua. Después de cristalizar en acetato de etilo, se obtuvieron 19 g (91%) de un compuesto cristalino p.f. 54-56 °C. el 2,3-dibromosuccinato de metilo. Este mismo compuesto también se obtuvo adicionando Br₂ en MeOH al anhídrido maleico mediante el siguiente procedimiento. En un matraz balón de 250 ml se disolvieron 10 g (0.101 mol) de anhídrido maléico en 100 ml de metanol absoluto y se agregaron 7.9 ml (0.1538 mol) de bromo a temperatura ambiente con agitación durante un tiempo de 48 hrs. Al llegar a su término, se eliminó el exceso de bromo agregando 20 ml de una solución saturada de bisulfito de sodio. Posterior a esto, se neutralizó con bicarbonato de sodio y se extrajo tres veces con 100 ml de acetato de etilo cada una. Después de separar la fase orgánica se secó sobre sulfato de sodio anhidro y posteriormente se evaporó a presión reducida, recrystalizando en un sistema de hexano-acetato de etilo (70:30), obteniéndose unos cristales transparentes con un peso de 26.9 g (87%). p.f. 45-50 °C. RMN ¹H (CDCl₃, 400 MHz) δ 3.89 (s, 6H) 4.69 (s, 2H) ppm. Masas (m/z, 1%) 193(100) 191(99) 59(91) 181(83) 179(82) 225(72) 223(70) 113(43) 133(36) 135(34) 85(33) 273(22) 271(11) 274(11) 305(5). IR (ν, KBr) 2864 (CH₃), 1723 (C=O), 1519.61 (C-Br) cm⁻¹.

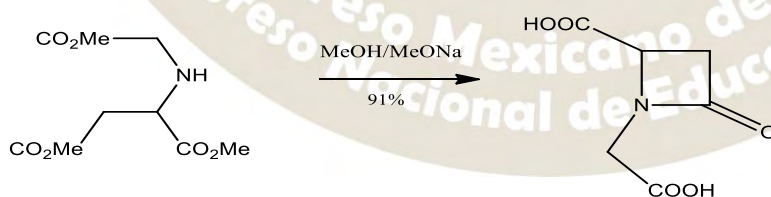
El dibromuro también se pudo preparar a partir del maleato de metilo como se menciona enseguida. En un matraz balón de 100 ml se colocaron 10 g (0.06944 mol) de maleato de metilo y 50 ml de cloroformo, posteriormente se adicionaron 5 ml (0.09 mol) de bromo. La mezcla de reacción se mantuvo en agitación durante una hora a temperatura ambiente. Al término de la reacción se eliminó el exceso de bromo con una solución saturada de bisulfito de sodio, después de neutralizar con bicarbonato de sodio, el producto fue extraído con acetato de etilo, obteniéndose 20.36 g (96%) del dibromuro.

Obtención del 2-(O-metil-N-glicinil)succinato de metilo.



El proceso para la síntesis del 2-(O-metil-N-glicinil) succinato de metilo consistió en pesar 1.3 g (0.0104 mol) de α-aminoacetato de metilo (Sigma Aldrich, USA) y 1 g (0.0069 mol) de fumarato de metilo (Sigma Aldrich, USA) en una balanza analítica (Scientech, USA) posteriormente se le agregaron 1.5 mL de trietilamina (Sigma Aldrich, USA) y 80 ml de metanol anhídrido (Sigma Aldrich, USA), la reacción permaneció en reflujo y agitación constante durante 48 h. Al terminar la reacción, se evaporó el disolvente en un rotavapor (Buchi, Switzerland) y se extrajo la fase orgánica lavando con acetato de etilo (Reasol, Mexico) y agua destilada. Por último se evaporó el disolvente nuevamente en el rotavapor, dando lugar a 1.3104 g (81.9 %) de un líquido amarillo viscoso, el cual fue purificado en una columna empacada con sílica gel cuyo diámetro de partícula es 63 μm (Merk, Germany), resultando así 0.882 g de 2-(O-metil-N-glicinil) succinato de metilo.

Síntesis de la N-carboximetil-4-carboxi-2-azetidionona.



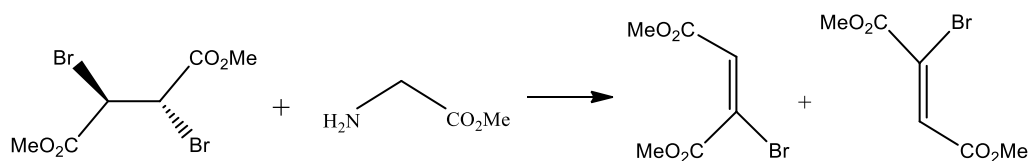
Método 1

En un vaso de precipitados de 50 ml se colocó 0.7077 g (0.0032 mol) de N-(carboximetil) aspartato de trimetilo (C₉H₁₅NO₆, PM= 223 g/mol) y 6 ml de MeOH posteriormente se adicionó 2.5 ml de una mezcla de MeOH (2 ml) y Na (0.1257 g) (MeONa), dejándola en reposo durante 19 hrs. Al término de este tiempo el disolvente se evaporó obteniendo así 0.4822 g (91.26 %) de producto teniendo una consistencia chiclosa con un color café oscuro, dando la N-carboximetil-4-carboxi-2-azetidionona (C₆H₇NO₅, PM=173 g/mol). Los datos espectroscópicos de RMN ¹H D₂O δ 2.4 ppm (2d, 2H) 3.1 ppm (d, 2H) 3.4 ppm (s, 1H) RMN ¹³C D₂O δ ppm (36.7, 48.8, 60.9, 172.3, 175.4).

Método 2

En un matraz kitazato de 125 ml se adicionaron 0.2 g de N-(carboximetil) aspartato de trimetilo ($C_9H_{15}NO_6$, $PM=223$ g/mol), 5 ml de MeOH y 1.9 de MeONa, se puso en agitación durante 48 hrs. Al término se lavó con una mezcla saturada de H_2O con NaCl y Acetato de etilo.

Reacción del α aminoacetato de metilo con el 2,3-dibromosuccinato de metilo.



En un matraz balón de 50 mL se colocaron 30 mL de metanol absoluto, 1 g (0.012 mol) de α aminoacetato de metilo, 2.4 g (0.008 mol) de 2,3-succinato de metilo y 0.864 g (0.008 mol) de bicarbonato de sodio y se colocó a reflujo durante dos horas, al término de las cuales se evaporó el disolvente, el producto se disolvió en 20 mL de agua y entonces fue extraído con acetato de etilo. El seguimiento de la reacción por cromatografía en capa fina indicó la presencia de los productos de deshidrogenación.

CONCLUSIONES

Las reacciones realizadas así como el análisis por RMN muestran la preparación de 2-(O-metil-glicinil)succinato de metilo, el cual muestra un rendimiento y características adecuadas para llevar a cabo reacciones en metanol y MeONa. El producto resultante es una miel soluble en agua donde se observa que en el espectro de RMN de 1H ya no se tienen metilos de los ésteres, aunque el sistema de acoplamiento de los hidrógenos α y β al carbonilo como los del sistema AB se conservan por ello se propone el heterociclo β -lactámico, aunque faltaría confirmar si también puede ser un sistema abierto.

BIBLIOGRAFÍA

1. Amyes S G B, Payne D J, du Bois K. Plasmid mediated β -lactamases responsible for penicillin and cephalosporin resistance. In Antibiotic resistance in bacteria S.G.B. Amyes and C.G. Gemmell eds. J Med Microbiol 1992; 36: 4-29.
2. Mandell GL, Petri WA. Penicilinas, cefalosporinas y otros antibióticos betalactámicos. En: Goodman y Gilman, eds: Las bases farmacológicas de la terapéutica. 9na. edición. Vol. II. México DF: McGraw-Hill interamericana, 1996:1123-40.
3. Tavares W. Novos antibióticos beta-lactámicos: penemos, carbapenemos y carbacefemas. Arq bras Med 1995; 69(3):139-44.
4. Lipman B, Neu HC. Imipenem: un nuevo antibiótico carbapenémico. En: Neu HC, Ed. Clínicas de Norteamérica. Actualización sobre antibióticos II. La Habana: edición revolucionaria; 1987:605-18.

SÍNTESIS Y EVALUACIÓN DE LA REACTIVIDAD DEL SISTEMA (IMIDAZO-[1,2-*A*]-PIRIMIDIN-3-IL)-2-OXOACETATO

de etilo

Castañón Román Juan Carlos, **García Ortiz Uziel**, Gómez García Jorge Omar

Departamento de Química Orgánica, Escuela Nacional de Ciencias Biológicas, Instituto Politécnico Nacional. México, D.F.; C.P.11300, Tel: 57296000, Ext. 62416. e-mail: jogomezga@ipn.mx

Resumen: Se llevó a cabo el desarrollo de una nueva metodología sintética one-pot para obtener una serie de derivados de (imidazo-[1,2-*a*]-pirimidin-3-il)-2-oxoacetato en buenos rendimientos. La metodología represente una ventaja frente a otros métodos reportados. Se evaluó la reactividad de los derivados.

SÍNTESIS REGIOSELECTIVA DE 3(2-CLOROACETIL)IMIDAZO[1,2-*A*]PIRIDINAS Y EVALUACIÓN DE SU REACTIVIDAD

Uziel Ortiz García, Campos Aldrete María Elena, Gómez García Jorge Omar

Departamento de Química Orgánica, Escuela Nacional de Ciencias Biológicas, Instituto Politécnico Nacional. México, D.F.; C.P.11300, Tel: 57296000, Ext. 62416. e-mail: jogomezga@ipn.mx

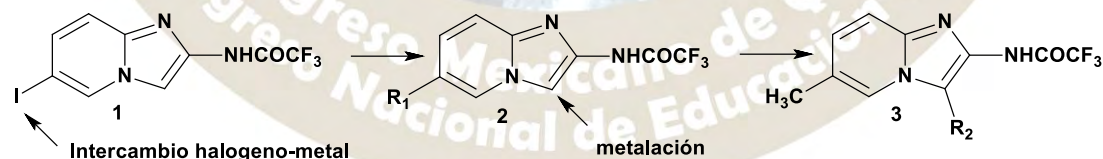
Resumen Se sintetizaron una serie de derivados de del sistema 3(2-cloroacetil)imidazo[1,2-*a*]piridina y se evaluó su reactividad de los derivado como electrófilos.

Introducción Un sistema que ha despertado gran interés en química orgánica es el imidazo[1,2-*a*]piridina por su amplia aplicación biológica, las cuales engloban múltiples efectos terapéuticos como actividad antibacteriana, antifúngica, antihelmíntica, antiviral, antiparasitaria, antiinflamatoria, anticonvulsiva.

Existe formulaciones de medicamentos que contienen como fármacos compuestos con el sistema imidazo[1,2-*a*]piridinas, por ejemplo el Alpidem (ansiolítico), zolpidem (hipnótico), y zolimidine (antiulceroso), por tal razón mucha investigación ha sido dedicada a elucidar la interacción de esta clase de moléculas con el sistema nervioso central, con receptores virales, etc.

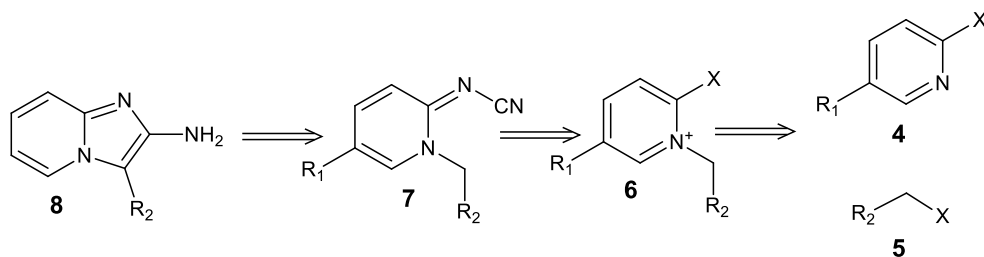
Exposición Existen diferentes y variados métodos para la obtención del sistema imidazo[1,2-*a*]piridina, sin embargo la mayoría de los métodos conducen al isómero sustituido en las posiciones 2 y 3.

Un reporte de síntesis de imidazo[1,2-*a*]piridinas publicado por Jaramillo y colaboradores se basó en una reacción de acilación en la posición. Este procedimiento se basa en inicialmente en una reacción de metalación, seguida por una acilación directa empleando un electrófilo fuerte (cloruro de ácido). Cabe mencionar que este proceso se ve favorecido por una funcionalidad amida en la posición 2 la cual funge como grupo director de la metalación. (Esquema 1).¹



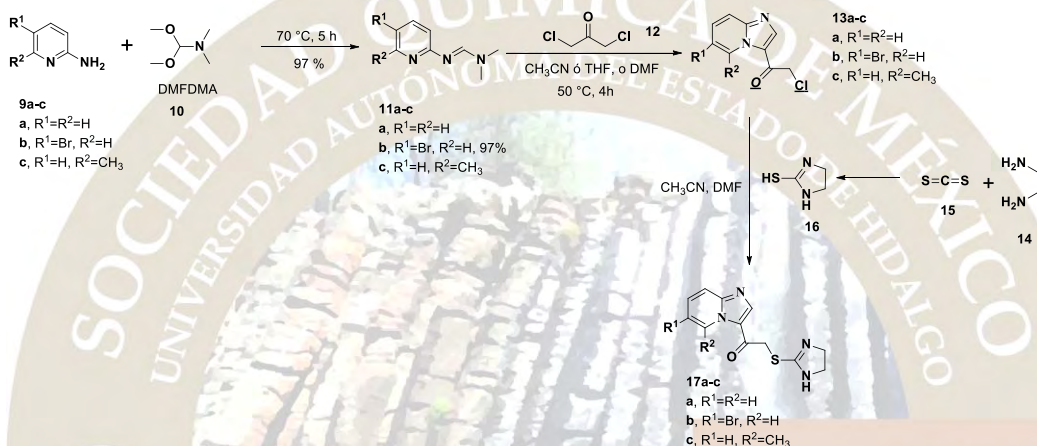
Esquema 1. Síntesis de imidazo[1,2-*a*]piridinas 2,3-disustituidas vía una acilación directa.

Otra metodología se basa en la reacción de desplazamiento nucleofílico entre un halogenuro de alquilo, para formar una sal de piridinio. Posteriormente la sal de piridinio de hace reaccionar con cianamida en una reacción de sustitución nucleofílica aromática. Y en el proceso final se lleva a cabo una ciclización intramolecular catalizada por una base para formar el sistema de 10 electrones pi imidazo[1,2-*a*]piridina 2,3-disustituido. (Esquema 2).



Esquema 2. Síntesis de imidazo[1,2-*a*]piridinas 2,3-disustituídas asistida por irradiación por microondas.

Discusión de resultados: En la literatura son escasos los métodos que conducen al isómero sustituido en la posición 3 y sin sustituyente en la posición 2. Es por esto que en la presente investigación se plantea desarrollar un procedimiento one-pot para la obtención del isómero sustituido en 3 sin sustituyente en la posición 2 para posteriormente explorar su reactividad frente a nucleófilos.



Este proyecto de investigación tiene como objetivo sintetizar una serie de derivados de 3(2-cloroacetyl)imidazo[1,2-*a*]piridinas y evaluar su reactividad frente a nucleófilos azufrados.

La síntesis de estos compuestos se realizó en tres etapas, la primera de ellas consiste en sintetizar derivados de *N,N'*-dimetil-*N*-piridilformamidinas sustituidas a partir de la reacción de condensación entre 2-aminopiridinas sustituidas con DMFDMA.

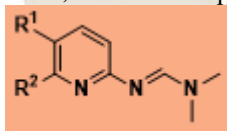


Tabla 1. Derivados de *N,N'*-dimetil-*N*-piridilformamidinas.

EEE	Sustituyente R1	Sustituyente R2	Rendimiento	Punto de fusión
-Br	-H	-H	90 %	78-79°C
-Cl	-H	-H	90%	78-79°C
-H	-H	-H	90%	< 25°C
-CH ₃	-H	-H	92%	79-80 °C
-H	-CH ₃	-CH ₃	92%	<25°C

De acuerdo a los resultados obtenidos, la metodología empleada para la síntesis de la serie *N,N'*-dimetil-*N*-piridilformamidinas fue eficiente ya que se obtuvieron excelentes rendimientos, además no se ve afectada al cambiar sustituyentes electrodonadores como son el Br y Cl o electroattractores como el CH₃

Se caracterizaron los compuestos obtenidos mediante espectroscopia convencional como RMN, IR y EM a continuación se muestra un ejemplo de ello.

La segunda etapa consistió en sintetizar diferentes 3(2-cloroacetyl)imidazo[1,2-*a*]piridinas a través de la reacción entre las amidinas mencionadas en la etapa anterior y 1,3-dicloroacetona. Durante esta fase se evaluaron condiciones de reacción como temperatura y tipo de disolvente para encontrar las óptimas.

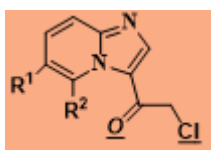


Tabla 2. Resultados obtenidos de la síntesis de la serie de 3(2-cloroacetyl)imidazo[1,2-*a*]piridinas

Sustituyente R1	Sustituyente R2	Acetonitrilo Calentamiento convencional	DMF Calentamiento convencional	Dioxano Calentamiento convencional	THF Calentamiento convencional	Acetonitrilo microondas
-Br	-H	X	✓	Mezcla	X	X
-Cl	-H	X	✓	Mezcla	X	X
-H	-H	X	✓	Mezcla	X	✓
-CH ₃	-H	X	✓	Mezcla	X	✓
-H	-CH ₃	x	✓	Mezcla	x	✓

De acuerdo a los resultados obtenidos se observa que el proceso de condensación se vio favorecido empleando disolventes polares apróticos, por ejemplo *N,N*-dimetil formamida y acetonitrilo. Debido a que en la primera etapa del proceso se lleva a cabo una reacción de sustitución nucleofílica bimolecular. Este tipo de reacción se favorece en disolventes polares apróticos debido a que como no forma puentes de hidrógeno, deja libre al nucleófilo para atacar al sustrato aunado a que la estructura del sustrato (1,3-dicloroacetona) se considera un sustrato de tipo primario, los cuales son altamente reactivos ante la reacción SN₂. Esos factores dan lugar a la formación de un intermediario clave previo a la ciclización con el cual se obtiene el sistema de interés el sistema imidazo[1,2-*a*]piridina. Se empleó un reactor de microondas para síntesis para obtener tres de los condensados de interés empleando como disolvente al acetonitrilo. La reacción se vio favorecida al emplear microondas debido a que el calentamiento que se lleva a cabo en este tipo de proceso es mediante el mecanismo de rotación dipolar lo cual lleva a un calentamiento homogéneo, por lo tanto las moléculas se integran de manera sincronizada favoreciendo la formación del producto de interés. A diferencia del calentamiento convencional el cual dará lugar a la formación de subproductos.

Se caracterizaron los compuestos obtenidos mediante espectroscopia convencional como RMN, IR y EM a continuación se muestra un ejemplo de ello.

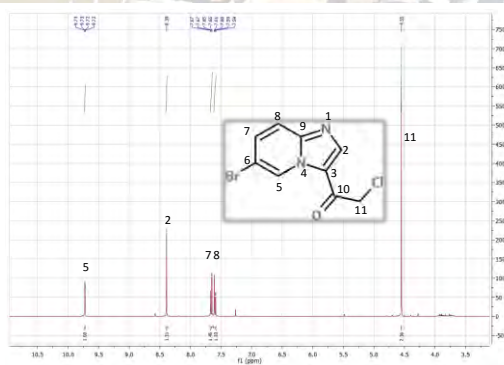


Figura 1. Espectro de RMN ¹H del producto 3(2-cloroacetil)-6-bromoimidazo[1,2-*a*]piridina.

La figura 2 representa el espectro de resonancia magnética nuclear (RMN) del producto obtenido de la reacción de la 5-bromo-*N,N'*-dimetil-*N*-piridilformamidina con 1,3-dicloroacetona que corresponde a 3(2-cloroacetil)-6-bromoimidazo[1,2-*a*]piridina.

Finalmente se está evaluando la reactividad de los condensados obtenidos durante la segunda etapa frente a 2-aminotiazol, los cuales ya se han obtenido y se encuentran en proceso de purificación y caracterización espectroscópica.

Conclusion: Se desarrolló una nueva metodología de síntesis de derivados de 3(2-cloroacetil)imidazo[1,2-*a*]piridinas y se analizó su reactividad.

Bibliografía 1 C. Jaramillo, J. C. Carretero, J. E. de Diego, M. del Prado, C. Hamdouchi, J.L. Roldan and C. Sánchez. *Tetrahedron Letters*, **2002**, 43, 9051–9054.

2 J. A. Vega, J. J. Vaquero, a J. Alvarez-Builla, J. Ezquerro, C. Hamdouchi. *Tetrahedron*, **1999**, 55, 2317-2326.

SÍNTESIS DE PSEUDOPÉPTIDOS Y EL ESTUDIO DE SU ISOMERIZACIÓN POR RMN

Eltonh Islas-Trejo¹, Concepción Ávila-Montiel¹, Margarita Tlahuextl¹, Antonio R. Tapia-Benavides¹, Carlos Galán-Vidal¹, Hugo Tlahuext², Armando Ariza Castolo³.

¹Centro de Investigaciones Químicas, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, Carr. Pachuca-Tulancingo km 4.5, Hidalgo, México, CP 42184. E-mail: tapiab@uaeh.edu.mx.

²Centro de Investigaciones Químicas, Universidad Autónoma del Estado de Morelos, Av. Universidad 1001, Morelos, México, CP 62209.

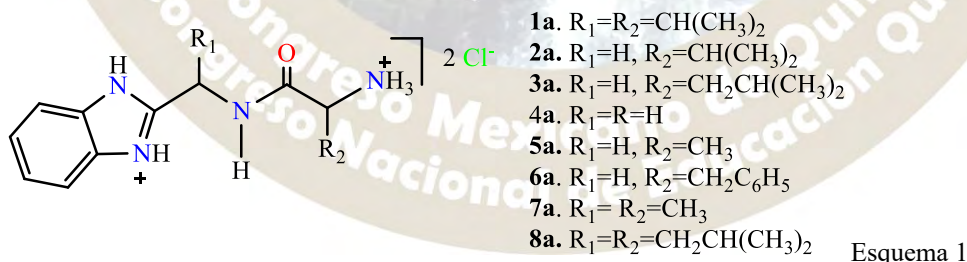
³Departamento de Química, Centro de Investigación y Estudios Avanzados del Instituto Politécnico Nacional, Av. IPN 2508, San Pedro Zacatenco, México D. F. México, CP 07360.

Resumen

En el presente trabajo se muestran los resultados del estudio de la isomerización de los pseudopéptidos **1a-8a**. Los espectros de RMN de ¹H y ¹³C mostraron que la isomerización del grupo amida en estos compuestos ocurre a temperaturas por arriba de 100 °C (ó a valores superiores de pH 9). Así mismo, la formación de los ligantes polidentados libres, a partir de los clorhidratos correspondientes, se siguió por RMN la cual evidenció que los clorhidratos derivados de **1a-8a** desprenden fácilmente moléculas de HCl mediante la acción de la temperatura.

Introducción

El estudio del comportamiento estructural de los enlaces peptídicos es importante porque dichos enlaces determinan las propiedades químicas y biológicas de las proteínas. Los estudios realizados por RMN y cálculos teóricos señalan que en las amidas secundarias la formación del isómero Z por lo general esta favorecida energéticamente sobre el isómero E.¹⁻² Sin embargo, la isomerización de los enlaces amídicos está influenciada por la naturaleza de los N-sustituyentes. Así, el entender como suceden los procesos de isomerización de los grupos peptídicos tiene relevancia científica porque puede ayudar a explicar los diferentes fenómenos estructurales que presentan las proteínas y enzimas. Por esta razón, nosotros nos decidimos estudiar la isomerización de los grupos amida en una serie de compuestos derivados de amino ácidos **1a-8a** que tienen la característica de ser excelentes modelos moleculares de péptidos (esquema 1). La síntesis de los cloruros de las amino amidas **4a-8a** y el uso de estos compuestos en la formación de complejos de Cu, Zn o In ya ha sido reportada.³⁻⁷ Sin embargo, nosotros presentamos la síntesis de tres nuevos cloruros de pseudopéptido **1a-3a** y el estudio por RMN de ¹H, ¹³C y ¹⁵N de las reacciones de **1a-8a** con NaOH. Además, se determinó que el grupo amida de los cloruros y los ligantes se isomerizan por arriba de 100 °C.



Discusión de resultados

Los péptidos **1a-8a** se obtuvieron mediante la reacción de condensación de los α-aminos ácidos correspondientes con la *o*-fenilendiamina o el 2AMBZ. La epimerización del centro de quiralidad de los amino ácidos ocurre en la reacción de condensación y, por lo tanto, en el proceso se formaron mezclas racémicas. Sin embargo, la separación de un par enantiomérico fue posible mediante el uso metanol como disolvente. Las reacciones de los cloruros amino amida **1a-8a** se llevaron a cabo con NaOH y la liberación de los ligantes respectivos se siguió por RMN en DMSO-d₆.

Estudio Estructural por Resonancia Magnética Nuclear

La asignación inequívoca de los compuestos **1a-8a** se realizó mediante los experimentos COSY, HSQC o HETCOR $^1\text{H}/^{13}\text{C}$. La RMN de ^1H de los compuestos **1a**, **7a** y **8a** demostró que los grupos bencimidazol y N-amida generan un efecto electroattractor sobre el hidrógeno metínico adyacente. Así, este núcleo aparece desplazado a frecuencias altas con respecto al hidrógeno metínico adyacente al grupo carbonilo (un ejemplo se encuentra en la figura 1). Con esta información, se estudió el comportamiento estructural del compuesto **7a** en solución variando el pH desde valores de 0.5 hasta 11.0. La figura 2 muestra que el carbono imidazólico (C-2) se desplaza a frecuencias altas al disminuir la concentración de iones hidronio, indicando la pérdida de los hidrógenos $\text{N}_{\text{imidazol-H}}$. Asimismo, el carbono metínico vecino a los grupos carbonilo y amonio se desplaza a frecuencias altas mostrando la formación del grupo amina cuando aumenta el pH. Además, la disminución de la concentración de los iones hidronio se refleja en los desplazamientos químicos del grupo carbonilo para **7a**. Así, es posible observar que al aumentar los valores de pH (7, 8 y 9) el carbono carbonílico se desplaza hacia frecuencias mayores (170.4, 172.9 y 175.6 ppm respectivamente). Sin embargo, cuando el compuesto **7a** se llevó hasta un pH de 9.9 se observaron dos series de señales que fueron asignadas a los isómeros Z y E. Estos grupos de señales aparecieron cuando la sal de **7a** se calentó por arriba de $100\text{ }^\circ\text{C}$. La RMN de ^{15}N de **7a** corrobora la pérdida de cloruro de hidrógeno y la isomerización del grupo amida.

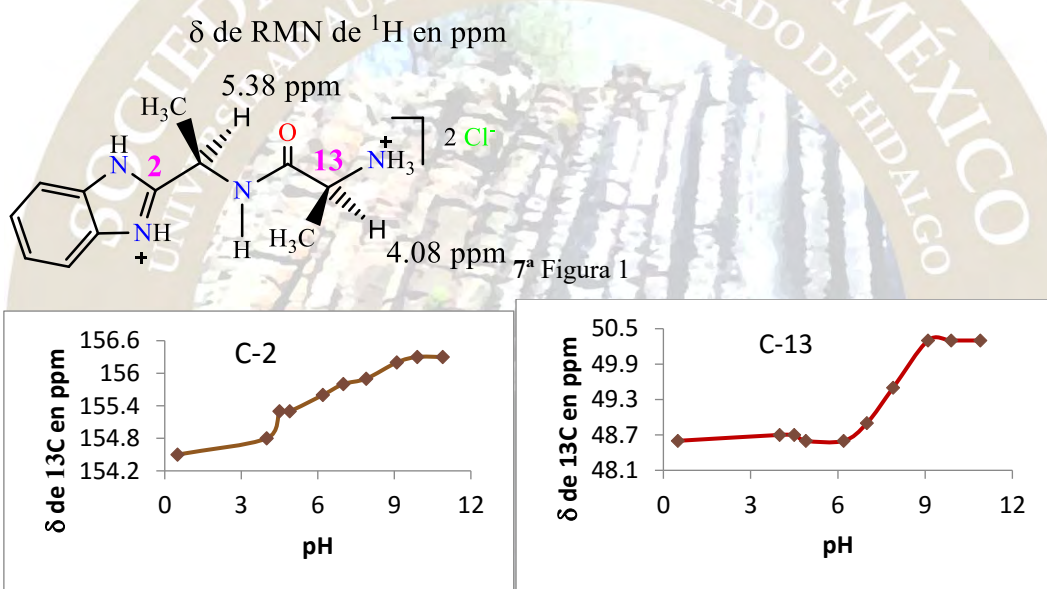


Figura 2

Tabla 1.

	□ de RMN de ^{13}C en ppm					□ de RMN de ^{15}N
	C=O	C-10	C-13	Me-C-10	Me-C-13	en ppm
7a	170.2	43.0	48.6	18.5	16.5	-260.1 (HNCO); -336.2(-NH ₃)
7a (100 °C)	170.0	43.2	48.6	18.8	16.5	-258.9 (Z)
	169.8	43.4	48.4	18.7	16.8	-258.4 (E)
7a (pH = 9.9)	175.8	43.5	50.3	21.4	20.5	Z
	175.4	43.8	51.2	19.8	18.2	E

Materiales y métodos

El 2-aminometilbencimidazol se sintetizó de acuerdo a la literatura.⁸⁻⁹ Los reactivos utilizados fueron adquiridos comercialmente y usados sin una purificación posterior. Los experimentos de RMN fueron obtenidos en DMSO-d₆ usando como referencia interna la señal del disolvente monoprotonado (¹H 2.5 ppm y ¹³C 39.5 ppm). Se utilizaron los equipos de RMN Varian y Bruker de 400 MHz.

Conclusiones

La RMN de ¹³C y ¹H de los pseudopéptidos señalan que el isómero Z del grupo amida (HN-CO) es el más estable. Sin embargo, su isomerización puede ocurrir arriba de 100 °C o a valores de pH arriba de 9.0. Además, la RMN de ¹⁵N permite observar que al elevar la temperatura del compuesto en disolución se pierde cloruro de hidrógeno y el sustituyente adyacente al bencimidazol genera un efecto de protección diamagnética sobre el átomo de nitrógeno amida.

Los autores agradecen a CONACyT por las becas escolares (23776 para E. Islas Trejo y 352445 CA-M C. para Ávila Montiel) y el soporte financiero del proyecto CB-2011-01/169010.

Referencias

1. Avalos, M.; Babiano, R.; Barneto, J. L.; Cintas, P.; Clemente, F. R.; Jiménez, J. L.; Palacios, J. C.; *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 1834-1842.
2. Nguyen, K.; Iskandar, M.; Rabenstein, D. L.; *J. Phys. Chem. B* **2010**, *114*, 3387-3392.
3. Avila-Montiel, C.; Tapia-Benavides, A. R.; Falcón-León, M.; Ariza-Castolo, A.; Tlahuext, H.; Tlahuextl, M.; *J. Mol. Struc.* **2015**, *1100*, 338-347.
4. Avila-Montiel, C.; Tesis de Maestría, **2015**, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo.
5. Lechuga-Islas, V. D.; Tesis de Licenciatura, **2014**, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo.
6. Falcón-León, M. P.; Tesis de Doctorado, **2014**, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo.
7. Avila-Montiel, C.; Tesis de Doctorado (en proceso), Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo.
8. Wu, H.Y.; Li, H.; Zhu, B. L.; Wang, S. R.; Zhang, S. M.; Wu, S. H.; Huang, W. P.; *Transit. Met. Chem.* **2008**, *33*, 9-15.
9. Cescon, L. A.; Day, A. R.; *J. Org. Chem.*, **1962**, *27*, 581-586.

SÍNTESIS DE DERIVADOS DE 3-BENZOILIMIDAZO[1,2-*A*]PIRIMIDINA

Rodríguez Macip Emily, Campos Aldrete María Elena, Gómez García Jorge Omar

Departamento de Química Orgánica, Escuela Nacional de Ciencias Biológicas, Instituto Politécnico Nacional. México, D.F.; C.P.11300, Tel: 57296000, Ext. 62416. e-mail: jogomezga@ipn.mx

Resumen. Se desarrolló una metodología de obtención de nuevos derivados del sistema 3-benzoilimidazo[1,2-*a*]pirimidina y se evaluó su reactividad frente a reactivos de Grignard.

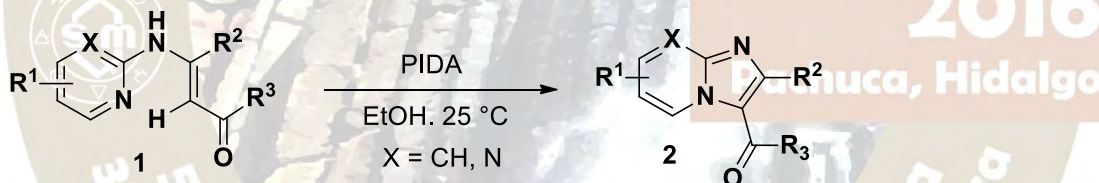
Introducción

Los derivados de 3-benzoilimidazo[1,2-*a*]pirimidina han sido compuestos muy poco estudiados y desarrollados en cuanto a su método de síntesis y actividad biológica, sin embargo, en años recientes han tomado gran importancia en el área de la química medicinal, debido a la semejanza estructural que tiene con el núcleo imidazo[1,2-*a*]piridina, el sistema heterocíclico del presente trabajo puede compartir las variedad de aplicaciones farmacológicas de dicho núcleo, tales como: actividad sedante, hipnótica, ansiolítica, cardiotónica y antiulcerosa, por tal motivo en la actualidad ha crecido el interés en investigar su reactividad, síntesis así como su posible actividad biológica.

El núcleo imidazo[1,2-*a*]piridina, es uno de los heterociclos más significativos que se encuentran en numerosos fármacos y moléculas bioactivas¹ entre los fármacos más sobresalientes que tienen como base éste heterociclo se encuentran: Zolpidem, Alpidem, Olprinona, Zolimidina, Saripidem y Necopidem, los cuales han sido considerados como objetivos sintéticos por sus actividades biológicas y desafíos sintéticos (Andaloussiet *al*, 2008) al tener propiedades tales como: actividad sedante, hipnótica, ansiolítica, cardiotónica y antiulcerosa.

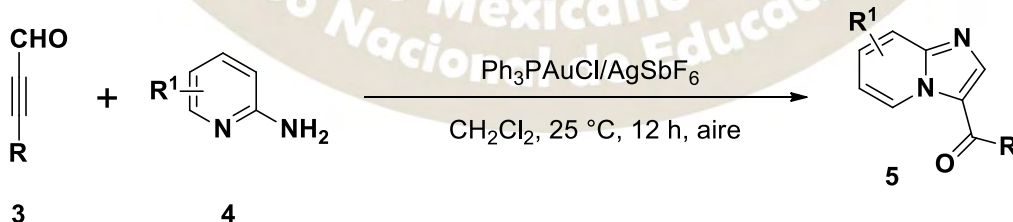
Métodos de síntesis

Dentro de los escasos métodos de obtención de imidazo[1,2-*a*]piridinas sustituidas en 3 y sin sustituyente en posición 2 se encuentra un proceso de ciclización intramolecular de un intermediario amina catalizada por reactivos de yodo hipervalente. (Esquema 1).



Esquema 1. Síntesis de 3-acilimidazo[1,2-*a*]pirimidinas catalizada por yodo hipervalente.

Otro método de síntesis reportado en la literatura para la obtención de sistemas imidazo[1,2-*a*]pirimidinas, se basa en una transformación catalizada por oro. El proceso general involucra la formación de un heterociclo de 5 miembros promovida por un proceso de inserción migratoria. Otro proceso clave es la formación del grupo cetona por medio de la oxidación de un carbeno intermediario. (Esquema 2).

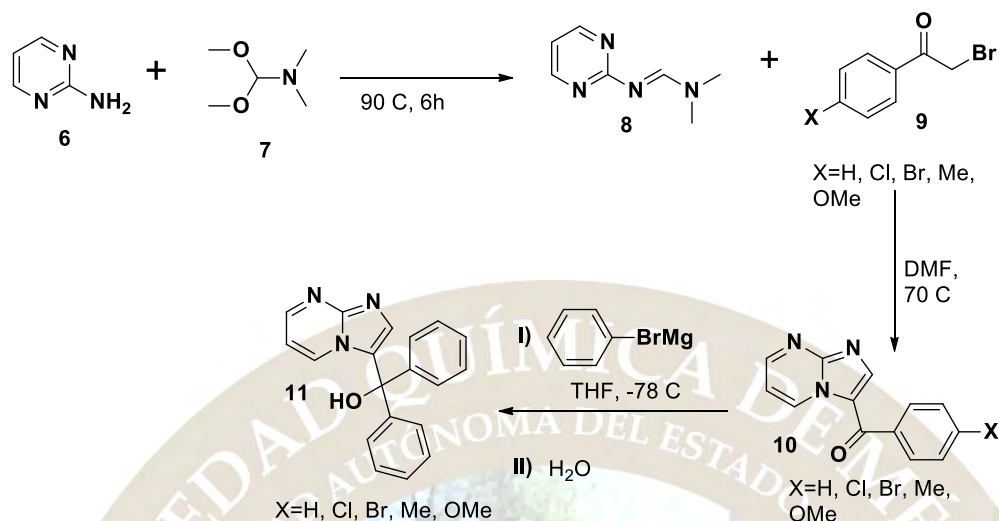


Esquema 2. Síntesis de 3-acilimidazo[1,2-*a*]pirimidinas catalizada por oro.

Exposición

La estrategia de síntesis propuesta por nuestro grupo de investigación se basó en la reacción de condensación entre DMFDMA y 2-aminopirimidina para obtener una *N,N*-dimetil-*N*-primidil formamidina. En una etapa posterior se planteó hacer reaccionar a la *N*-heteroaril formamidina con diferentes bromuros

de fenacilo para obtener a los derivados de 3-benzoilimidazo[1,2-*a*]pirimidina en buenos rendimientos. En una etapa posterior se evaluará la reactividad de estos sustratos frente a reactivos de Grignard. (Esquema 3).



Esquema 3. Estrategia de síntesis de 3-benzoilimidazo[1,2-*a*]pirimidinas y análisis de su reactividad.

Discusión de resultados

Los resultados obtenidos de la síntesis de derivados de 3-benzoilimidazo[1,2-*a*]pirimidinas sustituidas se resume en la tabla 1. En la cual se observa que realizando la reacción asistida por irradiación por microondas se obtienen los productos de interés. Por otro lado la reacción también procede a temperatura ambiente empleando *N,N*-dimetilformamida como disolvente a temperatura ambiente. La reacción no procede en disolventes polares proticos.

Tabla 1. Resultados obtenidos de la síntesis de derivados de 3-benzoilimidazo[1,2-*a*]pirimidinas

X	Acetonitrilo (Reflujo)	DMF (T.A)	Etanol (Reflujo)	Isopropanol (Reflujo)	Rendimiento	Punto de Fusión
H	✓	-	-	-	77.42%	
Cl	X	✓	X	X	72.09 %	
Me	Microondas (60°C/120 W/ 33 min)	✓	-	-	39.3%	
F	Microondas (60°C/110 W/ 31 min)	✓	-	-	48.62%	

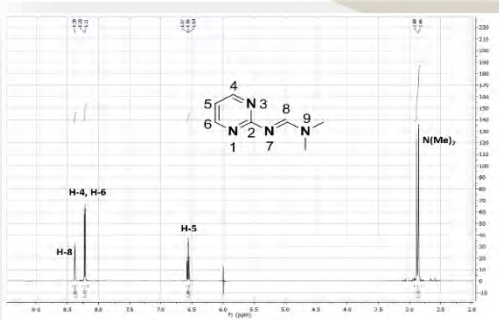


Figura 1. Espectro de RMN ^1H (300 MHz, CDCl_3) de la *N,N'*-dimetil-*N*-pirimidilformamidina

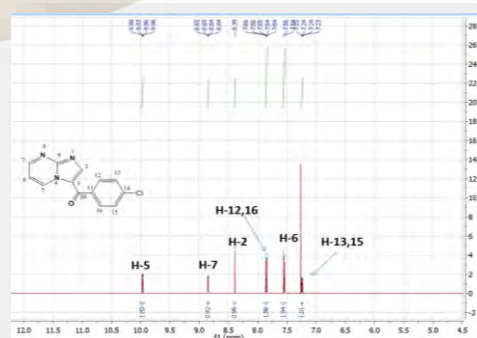


Figura 2. Espectro de RMN ^1H (500 MHz, CDCl_3) de 3(4-clorobenzoil)imidazo[1,2-*a*]pirimidina

En la **figura 2**, se puede observar que el espectro obtenido corresponde a la estructura 3(4-cloroacil)imidazo[1,2-*a*]pirimidina, ya que cerca de 7 ppm, se encuentra la señal que corresponde a H-13 y H-15, los cuales al ser protones químicamente equivalentes, presentan un mismo desplazamiento químico. Cerca de 7.5 ppm se observa la señal que corresponde al H-6, la cual presenta 2 acoplamiento orto con H-5 y H-7 desplazándose a campo más alto debido a que es una de las zonas con mayor densidad electrónica en el anillo de pirimidina, lo cual protege al núcleo desplazándolo a esta parte del espectro. Cerca de 8 ppm se encuentra la señal que corresponde a H-12 y H-16, los cuales son químicamente equivalentes, ubicados orto con respecto al grupo carbonilo, se desplazan hacia campo más bajo en comparación de los protones a los protones orto al grupo cloro. En 8.4 ppm se encuentra una señal singulete, que corresponde H-2, ya que no se encuentra acoplado con ningún hidrogeno vecino. Cerca de 9 ppm se encuentra la señal que corresponde al H-7, por estar a unido a un carbono base de nitrógeno. En 10 ppm, se encuentra la señal para el H-5, el cual se desplaza hacia campo más bajo debido a que está formando un puente de hidrogeno con el oxígeno del carbonilo, lo cual desprotege al núcleo por efecto anisotrópico paramagnético haciéndolo deficiente de electrones.

Conclusiones: Se desarrolló una nueva metodología de síntesis de derivados de 3-benzoilimidazo[1,2-*a*]pirimidinas y se analizó su reactividad frente a C-nucleófilos.

Bibliografía

1. Rupert KC, Henry JR, Dodd JH, Wadsworth SA, Cavender DE, Olini GC. *Bioorganic Medicinal Chemistry. Lett.* **2003**, *13*, 347.
2. Andaloussi M, Moreau E, Masurier N, Lacroix L, Gaudreault RC, Chezal, JC, Laghdach AE, Canitrot D, Debiton E, Teulade JC, Chavignon O, *European Journal of Medicinal Chemistry*, **2008**, *43*:2505.
3. Guangyin, Q.; Bingxin, L.; Qitao, T.; Siwen, Z.; Bin, X. *European Journal of Medicinal Chemistry* **2014**, *10*, 4837.
4. Haiying, Z.; Limin, Z.; Jinqiang, L.; Naiying, L.; Qinlin, C.; Shuxian, Q.; Hua, C. *Advanced Synthesis & Catalysis*, **2013**, *357*, 47.

2016
Pachuca, Hidalgo

Síntesis de 1,2,3-triazoles de fluoroquinolonas mediante la reacción de cicloadición 1,3-dipolar catalizada por cobre.

Rosa Delia Moncada Martínez, Hiram Hernández López

Campus Universitario UAZ siglo XXI kilómetro 6, carretera Zacatecas Guadalajara S/N ejido la Escondida 98160 Zacatecas Zac. e-mail: hiram.hernandez.lopez@uaz.edu.mx

Resumen:

Las fluoroquinolonas son antibióticos de amplio espectro y de uso común contra infecciones ocasionadas por *Salmonella*, *K. Pneumoniae* o *E. coli*. Por lo que se buscan alternativas que permitan contrarrestar los efectos producidos por las infecciones bacterianas. En este trabajo preliminar, se presenta la síntesis de seis nuevas fluoroquinolonas acopladas a triazoles con rendimientos del 64 al 71%, mediante la reacción de cicloadición azida/alquino catalizada por cobre(I).



SÍNTESIS DE 1,2,3-TRIAZOLES DE FLUOROQUINOLONAS MEDIANTE LA REACCIÓN DE CICLOADICIÓN 1,3-DIPOLAR CATALIZADA POR COBRE.

Rosa Delia Moncada Martínez, Hiram Hernández López

Campus Universitario UAZ siglo XXI kilómetro 6, carretera Zacatecas Guadalajara S/N ejido la Escondida 98160 Zacatecas Zac. e-mail: hiram.hernandez.lopez@uaz.edu.mx

Introducción:

Las fluoroquinolonas son antibióticos de amplio espectro que se han utilizado con frecuencia para el tratamiento de diversas infecciones bacterianas, tales como enfermedades de vías respiratorias, urinarias y gastrointestinales agudas (1), además se recomiendan en el uso profiláctico de pacientes con cáncer. (2) Sin embargo, la resistencia a las fluoroquinolonas ha aumentado en los últimos años, a raíz de su uso extenso y generalizado. (3) Así, la resistencia a las quinolonas, es altamente indeseable dado que estos antimicrobianos son eficaces para el tratamiento de algunas enfermedades graves producidas por bacterias multiresistentes en humanos, como son: *Salmonella*, *Staphylococcus aureus*, *Klebsiella pneumoniae*, *Serratia marcescens*, *Pseudomona aeruginosa*, *Chlamydia*, *Moracella catarrhalis*, *E. coli*, *Haemophilus influenzae* y *Micobacterium tuberculosis*, principalmente. (4)

Actualmente las fluoroquinolonas utilizadas en la práctica médica, son estructuralmente similares y presentan un núcleo básico de quinolona o naftiridona. (5) Dentro de este núcleo, se han descrito posiciones de gran importancia para el buen funcionamiento antimicrobiano, como los son: N-1, C-3, C-4, C-6, C-7 y C-8. De los cuales se destaca el flúor en el C-6 que incrementa tanto la penetración celular como la inhibición a la ADN girasa, así como la posición C-7, que aumenta la actividad antimicrobiana cuando se adicionan heterociclos aminicos de 5 ó 6 átomos. (6)

Se ha descrito que el uso de 1,2,3-triazoles, poseen efectos similares en comparación a aquellos compuestos que contienen el uracilo sustituido, es por ello que en el presente trabajo se muestra la síntesis de nuevos derivados de fluoroquinolonas acoplados a triazoles sustituidos en C-7, mediante la reacción de cicloadición entre azidas y alquinos catalizada por cobre que permite obtener regioselectivamente el isómero 1,4-disustituido. (7) (8)

Método:

Para la síntesis de fluoroquinolonas se partió de la 3,4-difluoroanilina con el etoximetilmalonato de dietilo en un sistema de destilación generando el acrilato, el cual al calentarse a altas temperaturas produce la hidroxiquinolona, en donde posteriormente se realiza la *N*-alquilación.

La introducción de la azida a la quinolona se llevó a cabo en *N,N*-dimetilformamida, a 60°C, el cual se utilizó para la posterior reacción de cicloadición azida/alquino, mediante transferencia de calor catalizada por CuSO_4 y ascorbato de sodio ($\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_6\text{Na}$) en DMF a 80 °C; para el cual se emplearon diferentes alquinos sustituidos como: alcohol propargílico, **a**, acrilato de propargilo, **b**, propargilamina, **c**, ciclopropilacetileno, **d**, propargilmetiléter, **e**, 4-pentin-1-ol, **f**, y acetoacetato de propargilo, **g** (figura 1).

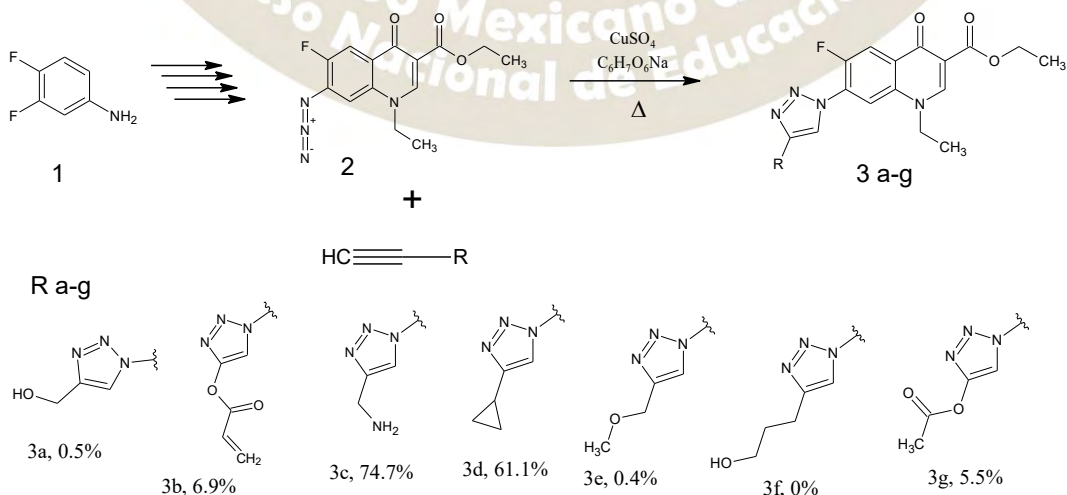


Figura 1. Ruta de síntesis de fluoroquinolonas acopladas a triazoles 3a-g.

Discusión:

La azida quinolona utilizada fue en la forma del éster en C-3, para favorecer la densidad electrónica en el grupo azida, mientras que los alquinos empleados mostraron la incorporación de la densidad electrónica por efecto inductivo, en la mayoría de los casos. Sin embargo, la síntesis de los compuestos triazolínicos, mostró tiempos de reacción que comprenden desde las 18 horas hasta las 185 horas, con rendimientos muy bajos de reacción: de 0.4% a 6.4%, al utilizar DMF (**3 a-g**). Posteriormente el cambio de disolvente por acetonitrilo en las reacciones de propargilamina y ciclopropilacetileno permitieron aumentar los rendimientos en un 74.7% y 61.1% respectivamente.

Los compuestos analizados por IR muestran la ausencia de vibración de la azida a 2110 cm^{-1} (figura 2), pero un incremento en las vibraciones correspondientes al heterociclo del triazol, situadas entre 1570 y 1530 cm^{-1} , en el caso de los compuestos **3b**, **3e** y **3g**, las vibraciones se desplazaron a 1488 , 1493 y 1489 cm^{-1} , respectivamente. De igual forma, existe un incremento en el número de bandas localizadas en la región comprendida de 1240 a 1180 cm^{-1} , correspondiente a la vibración C-N.

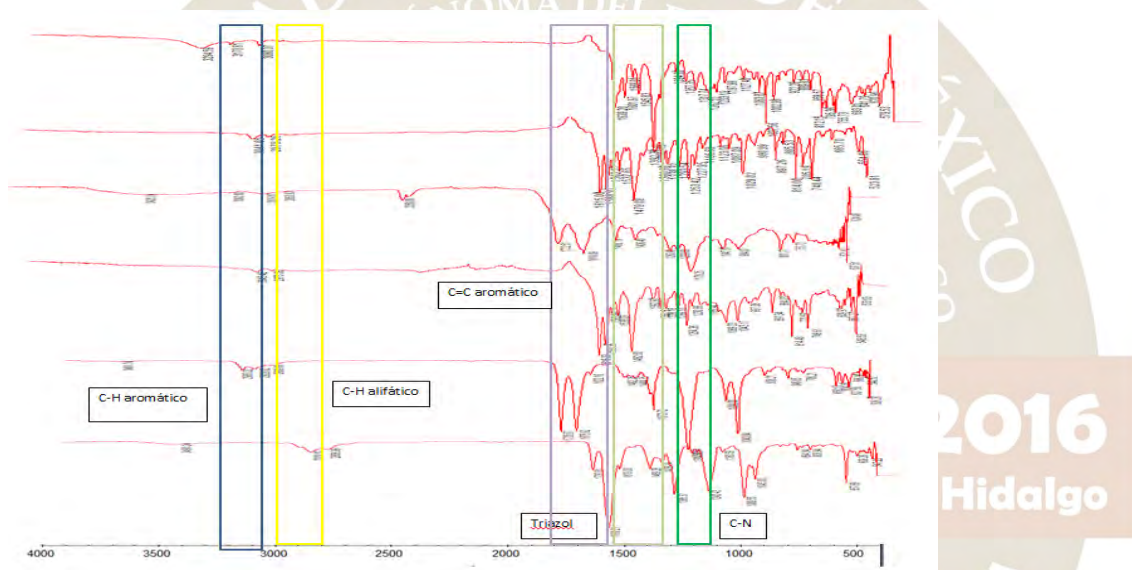


Figura 2. IR's comparativos de los triazoles sintetizados 3a-g, a partir de la quinolona-azida.

Conclusión:

La reacción de cicloadición catalizada por cobre mostró ser una herramienta útil para la formación de nuevos compuestos heterocíclicos derivados de las fluoroquinolonas presentando rendimientos que van desde los muy bajos hasta los moderados.

Referencias:

1. Siva P. Novel antibacterial active quinolone-fluoroquinolone conjugates and 2D-QSAR studies. *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters*. 2015 septiembre; 25(3816-3821).
2. Miles A. Incidence rate of fluoroquinolone-resistant Gram negative rod bacteremia among allogeneic hematopoietic cell transplantation patient during an era of levofloxacin prophylaxis. *Biology of Blood and Marrow Transplantation*. 2015 Marzo; 21(539-545).
3. Antonio J. Repercusiones en la salud pública de la resistencia a quinolonas en bacterias de origen animal. *Rev Esp. Salud Pública*. 2011 Agosto; 75(4).
4. Oteo J. Uso de quinolonas y resistencia. *Enfermedades infecciosas y Microbiología*. 2004 abril; 22(4).
5. Rothlin R. QUINOLONAS REVISIÓN HISTÓRICA. *Medicina*. 1999; 59(3-7).

6. Leyva S. Fluoroquinolonas: Mecanismo de acción y resistencia, estructura, síntesis y reacciones fisicoquímicas importantes para propiedades medicinales. Sociedad Química de México. 2008; 2(1-13).
7. Suárez A. Reacciones de cicloadición 1,3-dipolares a alquinos catalizados por cobre. An. Quim. 2012; 108(306-313).
8. Velazquez S. Regiospecific synthesis and anti-human immuno-deficiency virus activity of novel 5-substituted N-alkylcarbamoyl and N,N-dialkyl carbamoyl 1,2,3-triazole-TSAO analogues. Antiviral Chemistry & Chemotherapy. 1998; 9(481-489).



Síntesis de nuevos derivados de fluoroquinolonas unidos a heterociclos aromáticos

Griselda Sánchez Miranda,¹ Jesús Adrián López,² Hiram Hernández López.¹

¹Universidad Autónoma de Zacatecas, Unidad Académica de Ciencias Químicas. Campus UAZ siglo XXI, Carr. Guadalajara km 6, Ejido la Escondida, C.P. 98160. Zacatecas, Zac. e-mail: hiram.hernandez.lopez@uaz.edu.mx

²Universidad Autónoma de Zacatecas, Unidad Académica de Ciencias Biológicas, Campus II UAZ, Av. preparatoria s/n, col. Agronómica. Zacatecas, Zac

RESUMEN

Con la introducción del ácido nalidíxico a la quimioterapéutica antimicrobiana, se encontró una alternativa útil para el tratamiento de infecciones resistentes a fármacos, gracias a su mecanismo de acción basada en la inhibición de la ADN-girasa. Las fluoroquinolonas por tanto, presentan posiciones importantes para lograr esta inhibición, como: C-7, que permite aumentar la actividad antimicrobiana. Las reacciones preliminares aquí presentadas muestran la incorporación de cinco diferentes heterociclos con carácter débilmente nucleofílico mediante la reacción de S_NA al complejo quinolona-boro, obteniendo rendimientos moderados del 31 al 41% y condiciones de 80-90°C, con 10-25 horas de reacción. La incorporación de los heterociclos es corroborada mediante los espectros obtenidos de la espectroscopia de infrarrojo.

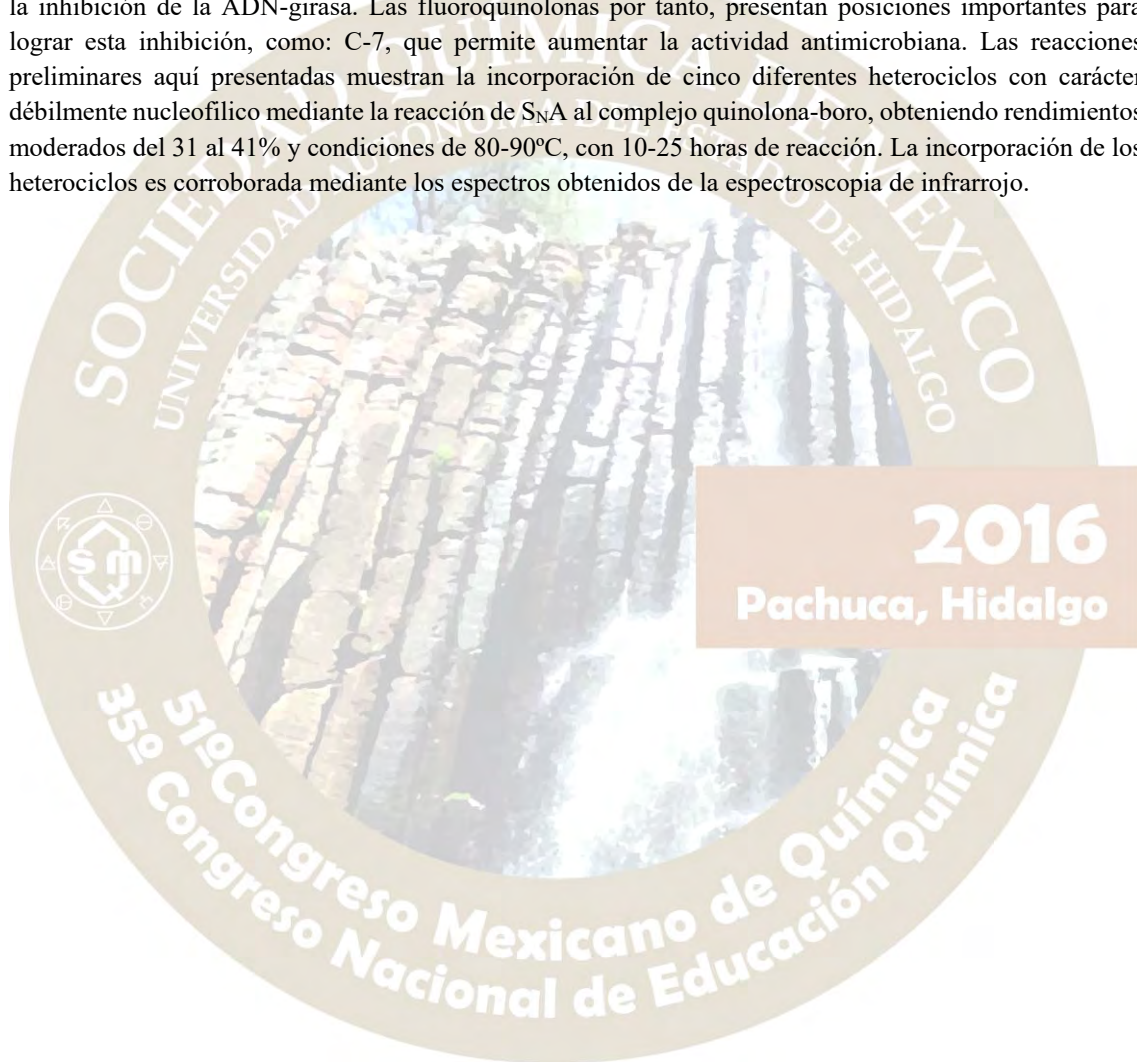


Ilustración 1. Ruta sintética e incorporación de heterociclos en C-7 del complejo quinolona-boro.

Discusión de resultados

Las moléculas heterocíclicas incorporadas al complejo quinolona-boro, se consideran como débilmente nucleofílicas ya que presentan una clara conjugación entre los ácidos carboxílicos y las aminas vecinales, o bien, la conjugación del par electrónico de la amina con las insaturaciones de los anillos aromáticos. A pesar de que la nucleofilicidad de dichas moléculas también disminuye con el impedimento estérico, los resultados obtenidos de la reacción, muestran rendimientos moderadamente buenos de 31-46%. Mientras que el uso de la fluoroquinolona ácida, como tradicionalmente se recomienda utilizar, no permitió la adición de los heterociclos así como el uso de la quinolona-éster.

Por otro lado, la incorporación del benzimidazol al complejo fue posible cuando se realizó el cambio de disolvente DMSO por el CH₃CN, alcanzando un rendimiento del 31%. Esta ruta de síntesis empleada, propone el uso de temperaturas entre los 80 y 90°C con tiempos que van de 10 a 25 horas; favoreciendo el ataque nucleofílico que a temperatura ambiente no fue posible, de acuerdo al método reportado.

En los IR's obtenidos, se observaron bandas características para cada uno de los compuestos sintetizados; la incorporación del uracilo al complejo quinolona-boro, muestra un desplazamiento de la vibración C-H aromático a 3062cm⁻¹, inicialmente observada a 3088 cm⁻¹ (ilustración 2), mientras que en la dihidropiridina a 3065 cm⁻¹; en el benzimidazol, se observó la aparición de múltiples vibraciones entre 3063 a 3150 cm⁻¹ de aromáticos y 3036 a 2938cm⁻¹ de alifáticos. Para el carbazol y la hidantoina la vibración observada fue a 3066 cm⁻¹.

La vibración de C=O en el complejo quinolona-boro se observa a 1711 cm⁻¹ inicialmente; mientras que en la hidantoina 1717 cm⁻¹, en el uracilo a 1697 cm⁻¹, en la dihidropiridina a 1715 cm⁻¹, estas tres bandas anchas debido al acoplamiento de los diferentes carbonilos presentes en los heterociclos, en contra parte, en el benzimidazol observada a 1704 cm⁻¹ y para el carbazol a 1716 cm⁻¹, se observan más definidas ya que sólo se muestran las vibraciones correspondientes al carbonilo de la quinolona.

Mientras que las vibraciones de N-H son secundarias para todas las moléculas adicionadas. Por otro lado, la vibración del enlace C=C en el complejo quinolona-boro, se observa a 1551 cm⁻¹; mientras que en el uracilo se observan 2 bandas 1557 y 1697 cm⁻¹; en la dihidropiridina se observa a 1558 cm⁻¹; mientras que para la difenilhidantoina a 1618 y 1559 cm⁻¹; para el benzimidazol a 1541, 1548 y 1638 cm⁻¹, y para el carbazol a 1562 y 1618 cm⁻¹.

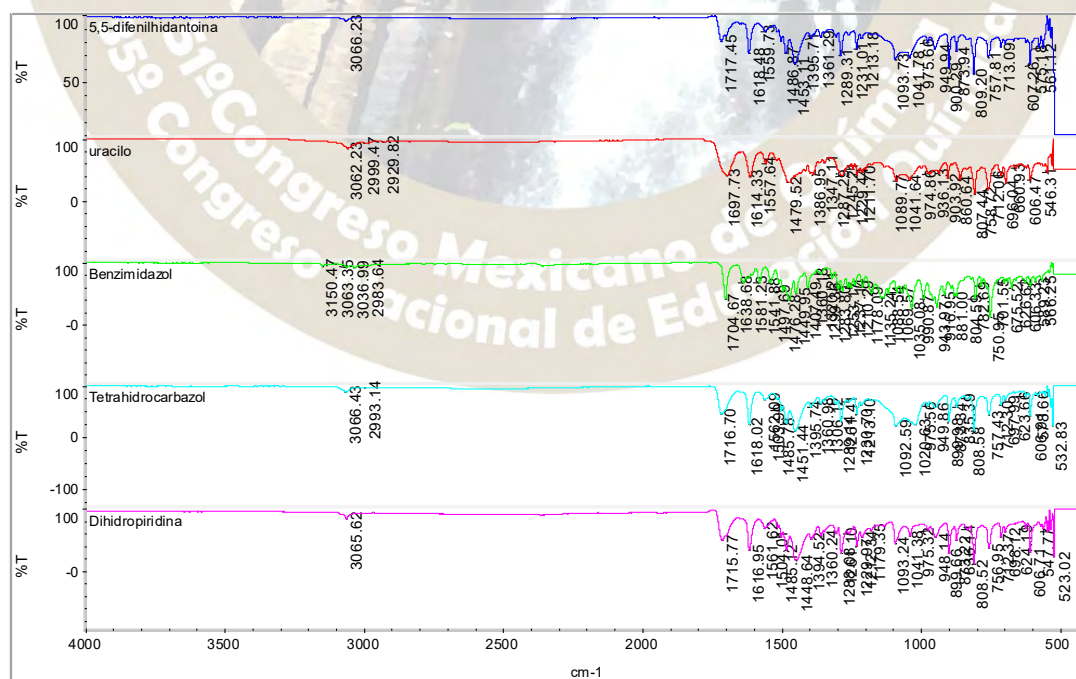


Ilustración 2. Comparación de los IR's de los productos obtenidos de la SNA en el complejo quinolona-boro.

Dichos compuestos sintetizados, actualmente se encuentran en pruebas con cultivos celulares para determinar la actividad biológica en donde se analizan los efectos producidos contra el proceso de proliferación celular de cáncer cervico-uterino, debido a la intercalación de la fluoroquinolona con el ADN así como posiblemente la inhibición de la ADN girasa, según el mecanismo de acción reportado.

Conclusiones

La formación del complejo quinolona-boro permitió obtener nuevos derivados de fluoroquinolonas, mediante la SNA, con rendimientos moderados del 31 al 46%, a temperatura entre 80 y 90°C; representando un método sencillo de síntesis para la obtención de nuevos derivados de fluoroquinolonas.

Bibliografía

1. Cordies-Jackson, L. Machado-Reyes, L.A. Hamilton-Cordies, M.L. Quinolonas y terapia antimicrobiana. *Acta Médica* **1998**; 8(1):1-8.
2. Rothlin, R.P. Revisión histórica de las quinolonas. *Medicina (Buenos Aires)* **1999**; 59 (supl 1):3-7.
3. Leyva, S. Leyva, E. Fluoroquinolonas: mecanismos de acción y resistencia, estructura, síntesis y reacciones fisicoquímicas importantes para propiedades medicinales. *Boletín de la Sociedad Química de México* **2008**; 2(1):1- 13.
4. González-Gero, M.Y. Muñoz-Gavilán, A. Uso adecuado de fluoroquinolonas en atención primaria. *Sescam* **2004**; 1:1-8.
5. Azparren-Andia, A. Fluoroquinolonas. *Boletín de información farmacéutica de Navarra* **1997**, 5:1-11.
6. Campos-Sepúlveda, A.E. Martínez-Enríquez, M.E. Mendoza-Patiño N. Actualidades farmacológicas de quinolonas. *Facultad de Medicina, UNAM* **2008**, 51:1-5.
7. Monreal L.E. Hernandez A. Las fluoroquinolonas, síntesis y actividad antimicrobiana. *Journal of the Mexican Chemical Society* **1999**; 43:63-68.

2016
Pachuca, Hidalgo

51º Congreso Mexicano de Química
35º Congreso Nacional de Educación Química

Adición de grupos urea a la difluoroquinolona mediante el uso de síntesis de wholer

Gabriel Felipe Briseño Velázquez,^a Jesús Adrián López,^b Hiram Hernández López.^a

^aUniversidad Autónoma de Zacatecas, Unidad Académica de Ciencias Químicas. Campus UAZ siglo XXI, Carr. Zac-Guad km 6, Ejido la Escondida, C.P. 98160. Zacatecas, Zac. e-mail: hiram.hernandez.lopez@uaz.edu.mx

^bUniversidad Autónoma de Zacatecas, Unidad Académica de Ciencias Biológicas, Campus II UAZ, Av. preparatoria s/n, col. Agronómica. Zacatecas, Zac

Resumen

En el presente trabajo se presenta la adición de un grupo urea a una molécula de difluoroquinolona mediante el uso de una reacción de wholer dando seguimiento a la misma mediante el uso de espectroscopia de IR. La reacción es posible dado que las aminas aromáticas se pueden protonar mediante el uso de pH ácido.



ADICIÓN DE GRUPOS UREA LA DIFLUOROQUINOLONA MEDIANTE EL USO DE SÍNTESIS DE WHOLER

Gabriel Felipe Briseño Velázquez,^a Jesús Adrián López,^b Hiram Hernández López.^a

^aUniversidad Autónoma de Zacatecas, Unidad Académica de Ciencias Químicas. Campus UAZ siglo XXI, Carr. Zac-Guad km 6, Ejido la Escondida, C.P. 98160. Zacatecas, Zac. e-mail: hiram.hernandez.lopez@uaz.edu.mx

^bUniversidad Autónoma de Zacatecas, Unidad Académica de Ciencias Biológicas, Campus II UAZ, Av. preparatoria s/n, col. Agronómica. Zacatecas, Zac

Introducción

Desde su descubrimiento, las quinolonas han presentado gran interés científico puesto que tienen atributos que lo podrían considerar como el antibiótico ideal, ya que combina alta potencia con altos niveles séricos, buena biodisponibilidad, amplio espectro de actividad, así como baja incidencia de efectos adversos. (Monique I anderson, 2003)

El efecto bacteriológico observado se lleva a cabo mediante la inhibición de la ADN girasa bacteriana (topoisomerasa II) y topoisomerasa IV, enzimas claves para la eliminación de los super-enrollamientos generados durante la replicación genética. (bruton, 2012)

Debido a esto, se han realizado varios estudios sobre la relación estructura-actividad de la quinolona presentando una serie de zonas importantes, y por tanto, altamente recomendado para evitar su alteración, como: C-3 y C-4, principalmente. En el caso de la posición C-7 del anillo de la quinolona, se ha encontrado como la responsable de la potencia, farmacocinética y espectro de actividad antimicrobiana, donde se recomienda la incorporación de anillos heterocíclicos de 5 ó 6 átomos unidos a través del átomo de nitrógeno. (M.domangala, 1994)

Por otro lado, el anillo de la urea, ciclo de 6 átomos con 2 nitrógenos, posee importancia biológica por sí misma, por lo que resulta interesante el planteamiento sobre el efecto que resultaría al unirlo con la quinolona pero que, debido a la pobre nucleofilicidad, su incorporación al núcleo quinolínico, ha mostrado una cierta complejidad. En este trabajo preeliminar, se plantea un método alternativo para la síntesis del núcleo del uracilo que permita además la unión de diferentes uracilos sustituidos. (Obaid Afzal, 2015)

Método

Para la síntesis del anillo de la quinolina se partió de la condensación de Michael sobre la 3,4-difluoroanilina con el etoximetil malonato de etilo, seguido de la ciclación de Gould-Jacobs y la *N*-etilación, para posteriormente, efectuar el cambio de grupo etoxido por un grupo difluoro de borilo con la finalidad de activar la posición 7, (Hiram, 2013) en donde un grupo azida es adicionado. Esta azida fue entonces, reducida a amina mediante el método de Staudinger, (Irving, 2015) seguido de la adición del cianato de sodio en presencia de ácido acético obteniendo el grupo urea (figura 1).

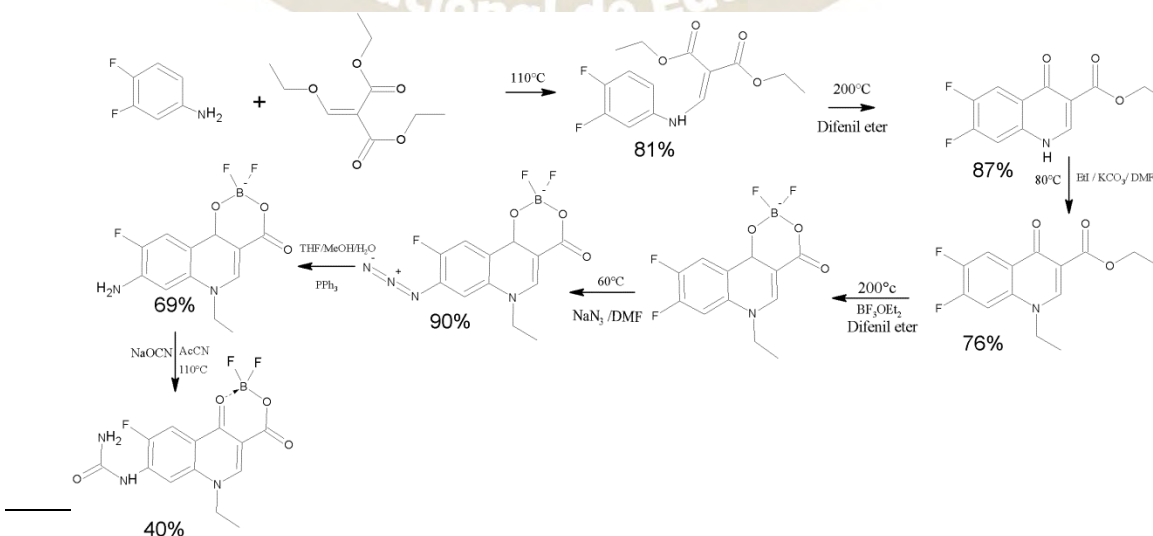


Figura 1: Ruta de síntesis para la obtención 7-urea quinolonas mediante síntesis de wholer

Discusión

La idea de la síntesis de la urea parte de la reacción de Wholer, la cual fue descrita como la primera síntesis de un compuesto orgánico a partir de precursores inorgánicos, la diferencia entre la reacción aquí presentada y la síntesis de Wholer es el uso de una amina primaria unida a la quinolona (amina aromática), lo que hace necesario de primeramente, sintetizar la amina-quinolona.

La síntesis del ester de difluoroborilo en C-3, permite un desplazamiento de la densidad electrónica hacia el C-7 con eficiencia, que con el uso del ácido o el ester de etilo en esta posición no permiten realizar el movimiento electrónico limitando las reacciones de S_NA , (ref Rodriguez, I.R.) Con la formación del complejo quinolona-boro la introducción de la azida al anillo mostró ser una reacción sencilla de efectuar con buenos rendimientos de reacción. La posterior reducción de Straudingger con trifenilfosfina, mostró rendimientos del 40%, purificada por cromatografía en columna. Aparentemente, la formación del subproducto de óxido de trifenilfosfina presentó gran afinidad con el anillo de la quinolona limitando la purificación posterior de los compuestos.

Para realizar entonces, la reacción de Wholer, es necesario que la amina-quinolona se encuentre protonada para que la transposición sea posible, no obstante, ésta amina aromática presenta muy poca solubilidad en el agua; por lo cual, pese a que la síntesis original se realiza en medio acuoso y en presencia de un ácido mineral como lo es el ácido clorhídrico, se tuvo que efectuar un cambio de disolvente por acetonitrilo en presencia de ácido acético glacial para disminuir así la formación de productos secundarios por interacción con el disolvente. Adicionalmente el ácido acético glacial presenta bajo contenido de agua impidiendo que tanto el grupo difluoroborilo como el recién formado grupo urea sean hidrolizados. Bajo estas condiciones se obtiene un rendimiento del 40%.

El seguimiento de la reacción mediante cromatografía de capa fina y la espectroscopia de infrarrojo permite identificar los cambios obtenidos en el transcurso de la reacción, por lo que son observables la ausencia de la vibración a 2127 cm^{-1} , correspondiente a la azida, con la formación de las bandas de amina primaria, localizadas en 3469 cm^{-1} y 3365 cm^{-1} , así como las bandas de flexión asimétrica y simétrica de la urea correspondientes a 1340.31 cm^{-1} y 1145.53 cm^{-1} (Figura2).

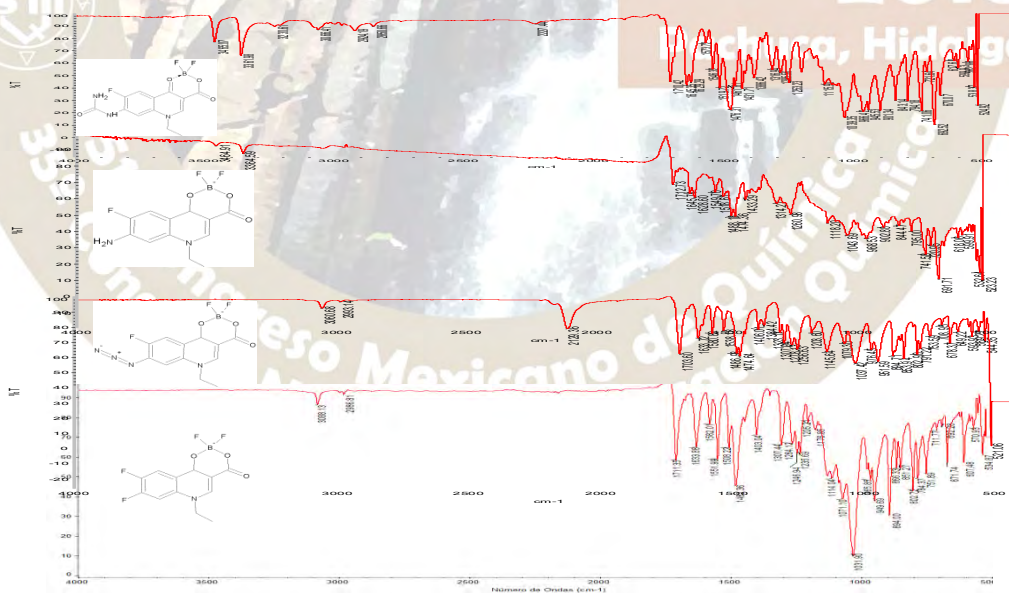


Figura 2: seguimiento de la reacción mediante espectroscopia de IR

Conclusion

Dada su dificultad para ser introducido mediante el uso de SNA 2 el trabajo que se presenta aun como resultados preliminares tiene trascendencia para el desarrollo de nuevos compuestos con actividad farmacológica generando así una ruta alterna al uso de dicha reacción

Bibliografía

Bruton, I. (2012). *Goodman y Gilman las bases farmacológicas de la terapéutica*. California: McGraw Hill.

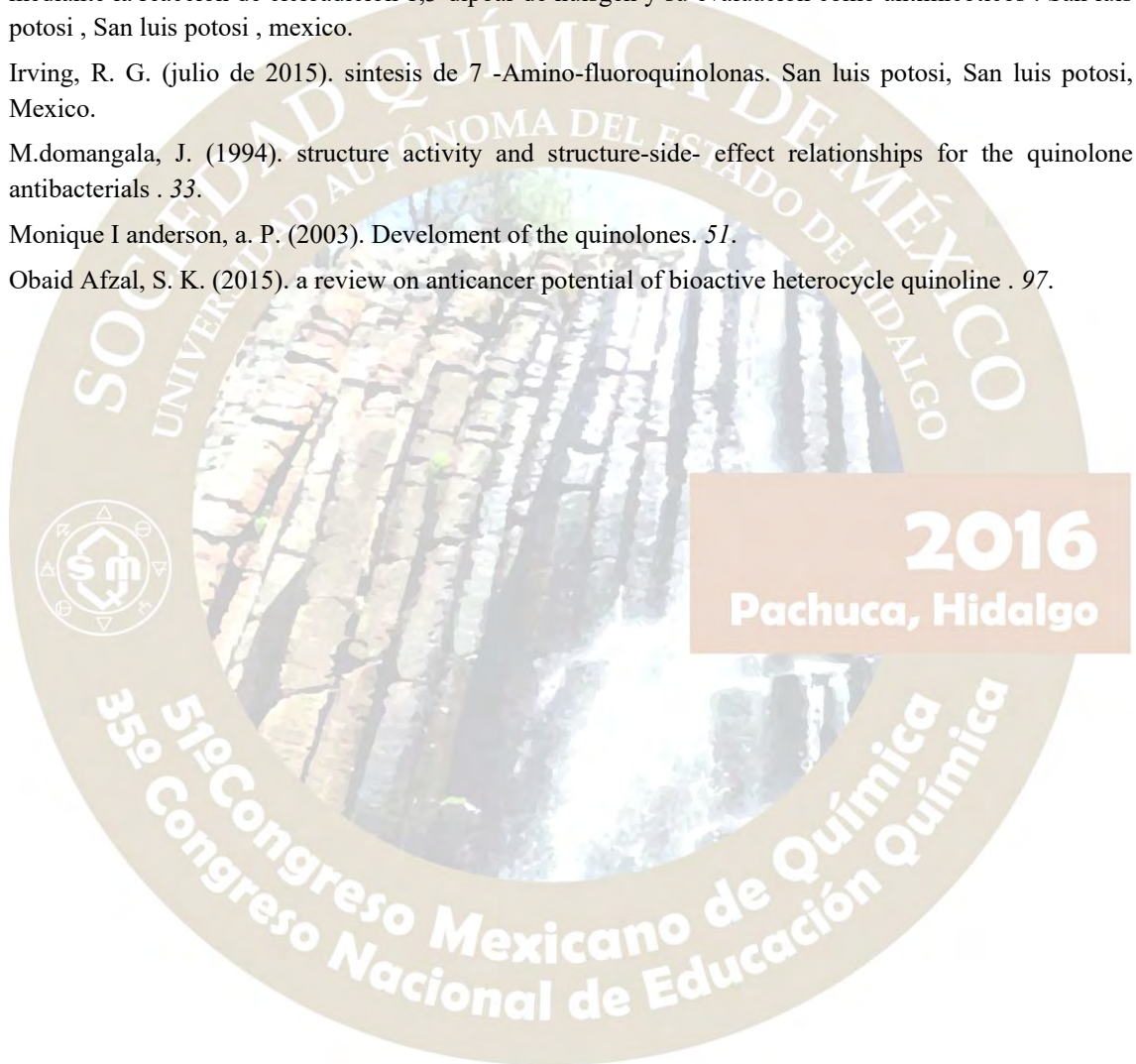
Hiram, H. L. (junio de 2013). síntesis de derivados de lomefloxacin acoplados a triazoles sustituidos, mediante la reacción de cicloadición 1,3-dipolar de Huisgen y su evaluación como antimicóticos. San Luis Potosí, San Luis Potosí, México.

Irving, R. G. (julio de 2015). síntesis de 7-Amino-fluoroquinolonas. San Luis Potosí, San Luis Potosí, México.

M. Domínguez, J. (1994). structure activity and structure-side-effect relationships for the quinolone antibacterials. 33.

Monique I Anderson, A. P. (2003). Development of the quinolones. 51.

Obaid Afzal, S. K. (2015). a review on anticancer potential of bioactive heterocycle quinoline. 97.



SÍNTESIS DE NUEVOS FOSFATOS BENZIMIDAZOL BAJO UNA REACCIÓN TRICOMPONENTE

Cecilia Mitzue González Zamora, Jacqueline Nevares Barrera, Samantha Shardei Rodríguez Ledesma, Cristian Giovanni Arroyo Chavero, Janette Marisol Pineda Girón, María Isabel García-Ventura, Eduardo González Zamora^a Braulio Rodríguez Molina^b, Angel Zamudio Medina*

Unidad Profesional Interdisciplinaria de Biotecnología (UPIBI) Av. Acueducto de Guadalupe S/N, Gustavo A Madero, Barrio La Laguna Ticomán, 07340 Ciudad de México, D.F.

^a Departamento de Química, División de Ciencias Básicas e Ingeniería, Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa, San Rafael Atlixco 186, Col. Vicentina Iztapalapa,

^b Instituto de Química, UNAM, Dirección: Circuito Exterior s/n, Ciudad Universitaria. Delegación Coyoacán, C. P. 04510, México, D.F

Email: cecilia.migonzalez14@gmail.com

Resumen

Los Benzimidazoles son moléculas de interés biológico, este tipo de estructuras está llamando la atención de grupos de investigación por sus grandes aplicaciones en diferentes áreas. Otro tipo de estructuras que son relativamente nuevas son los Fosfatos Benzimidazoles. En el presente trabajo se describe un proyecto de investigación para sintetizar nuevos derivados Fosfatos Benzimidazoles buscando su estabilidad y encontrando nuevas aplicaciones en medicina y como materiales.

Introducción

En la actualidad existen un sin número de compuestos orgánicos que presentan actividades biológicas, de los cuales se pueden destacar los que contienen en sus estructuras al fósforo, este elemento es parte fundamental en el ciclo de la vida en los seres humanos. El fósforo se puede encontrar en los esteres fosfóricos de los cuales se pueden clasificar en tres grupos en mono, diéster y triéster, de estos el que participa en procesos biológicos es el triéster, sin en cambio el mono y diéster tienen la funcionalidad como ácidos monopróticos y dipróticos, Figura 1¹

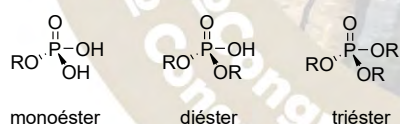


Figura 1. Esteres fosfóricos

Otro tipo de estructura que tiene una gran importancia biológica es el Benzimidazol 1, esta se encuentra en algunos fármacos tanto naturales como sintéticos de los cuales se pueden mencionar el Benomil 2 y Carbendazin 3, Figura 2.^{2,3}

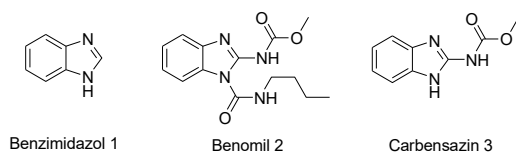


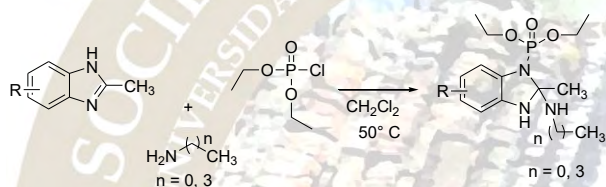
Figura 2. Ésteres fosfóricos

Por otro lado las reacciones multicomponentes (one-pot) son procesos que involucran al menos tres reactivos diferentes para acceder a compuestos de una alta complejidad, una cualidad es que se incorpora casi o todos los reactivos en la misma molécula y esto nos lleva a una economía atómica. En este trabajo estamos haciendo uso de esta metodología, para generar nuevos compuestos que contengan en una misma estructura a los fosfatos y benzimidazoles, cabe mencionar que estos compuestos no se han sintetizado por ningún método conocido en la actualidad.

Metodología

Método general para la reacción tricomponente

En un matraz de fondo redondo se adiciono una mezcla de diclorometano con Benzimidazol y base, se dejó a reflujo por 30 min, posteriormente se adicionó el derivado de fósforo gota a gota y se colocó a reflujo por 30 min al termino se agregó el nucleófilo y se pone a reflujo por 30 min, al término se deja a temperatura ambiente en agitación por toda la noche, al término se concentra a vacío y se purifica, Esquema 1.

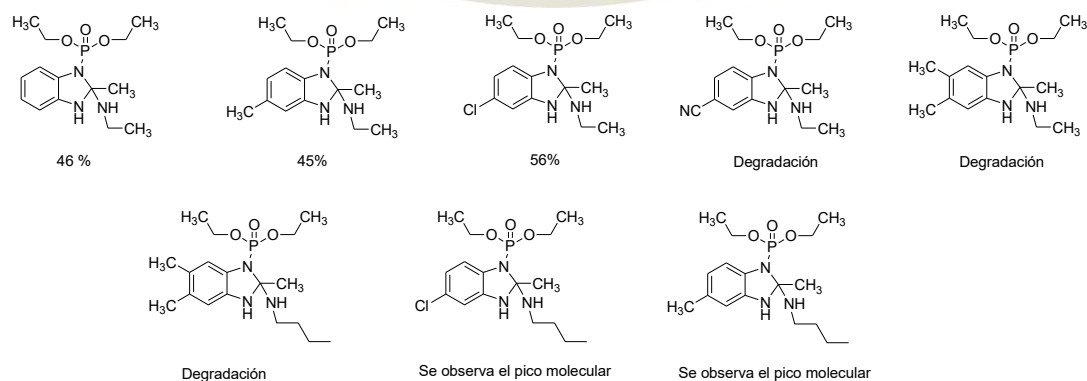


Esquema 1. Reacción tricomponente

Resultados.

La metodología de las reacciones tricomponentes ya es conocida, pero no se había reportado usando a los Benzimidazoles como reactivos de partida en una reacción de multicomponentes. Los rendimientos obtenidos en este trabajo se pueden considerar buenos, ya que no existe en la literatura alguna reacción semejante. Cabe mencionar de los productos que se han sintetizado algunos son inestables al momento de su purificación, pero en la espectrometría de masas se observa el pico molecular y con estos resultados podemos afirmar que si se obtienen pero son inestables al purificar.

Los productos sintetizados hasta el momento son los siguientes:

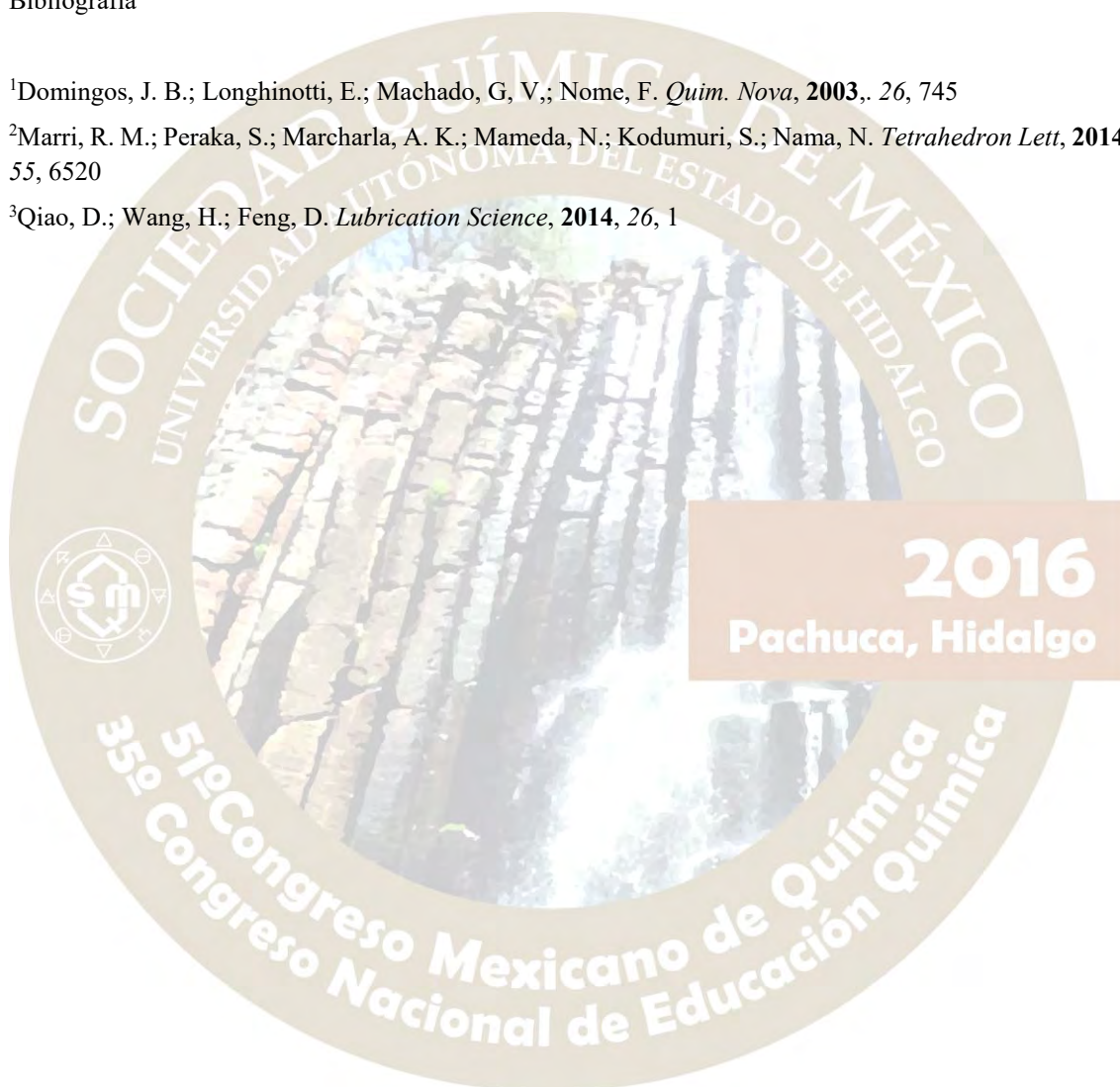


Conclusiones

Usando las reacciones de multicomponentes se logró acceder a nuevos derivados que contienen en sus estructuras a los Benzimidazoles fosfatos. Como se comentó algunos son inestables al tratar de purificar, pero en el crudo de reacción se observan los picos moleculares de los productos esperados, con lo que podemos afirmar que si se forman los compuestos pero se están degradando al purificar. Se hicieron algunas pruebas usando aminas aromáticas pero no se observó los productos esperados. En la actualidad estamos sintetizando otros derivados de Benzimidazoles.

Bibliografía

- ¹Domingos, J. B.; Longhinotti, E.; Machado, G. V.; Nome, F. *Quim. Nova*, **2003**, 26, 745
- ²Marri, R. M.; Peraka, S.; Marcharla, A. K.; Mamede, N.; Kodumuri, S.; Nama, N. *Tetrahedron Lett*, **2014**, 55, 6520
- ³Qiao, D.; Wang, H.; Feng, D. *Lubrication Science*, **2014**, 26, 1



SÍNTESIS Y ESTUDIO TEÓRICO DE NUEVOS DERIVADOS DE BENZ[C]ACRIDINA COMO POSIBLES INTERCALANTES DE ADN

Alvarez Islas Vivian¹, Ávila Zarraga José Gustavo².

Universidad Nacional Autónoma de México, Facultad de Química, Av Universidad 3000, Cd. Universitaria, Coyoacán, 04510 Ciudad de México, D.F. vivianalvais@gmail.com¹, gavila@unam.mx².

Resumen

Se realizó el estudio computacional de docking de derivados de Benz[c]acridina como intercalantes de ADN. Se identificó que los grupos funcionales con una mayor densidad electrónica, así como un sistema ampliado de anillos aromáticos incrementan la afinidad en el sitio de unión del ADN. Se sintetizaron los derivados de 7-(R-fenil)-10,10-dimetil-7,10,11,12-tetrahidrobenz[c]acridin-8(9H)-ona y de 7-(R-fenil)-10,10-dimetil-10,11-dihidrobenz[c]acridin-8(9H)-ona que presentaron una mayor afinidad al ADN y mayor probabilidad de ser activos biológicamente.

Introducción

Las acridinas y sus derivados han sido estudiados por su potencial como fármacos anticancerígenos. Algunos de ellos presentan actividad inhibiendo a enzimas como las topoisomerasas y telomerasas o bien como intercalantes en el ADN.¹ Las acridinas tienen una estructura plana heterocíclica y poliaromática que les permite encajar en la brecha entre dos cadenas de polinucleótidos interaccionando con los pares de bases de los ácidos nucleicos.³ La unión de los intercalantes a la molécula de ADN conduce a cambios conformacionales en su estructura que afectan las funciones biológicas, haciendo de ese modo a los intercalantes potentes mutágenos y potenciales fármacos antitumorales.⁵ Existen diversos métodos enfocados a la construcción del esqueleto de acridinas y a la posterior modificación y optimización de sus propiedades con el objetivo de mejorar su actividad anticancerígena.^{2,7} Específicamente algunos derivados de Benz[a]acridinas y Benz[c]acridinas han demostrado unirse al ADN actuando como inhibidores de topoisomerasas⁵ y han mostrado actividad citotóxica en células cancerígenas⁷.

Una herramienta complementaria a la síntesis orgánica y al diseño de fármacos son los métodos computacionales de modelado molecular. Con técnicas como el acoplamiento molecular o docking es posible predecir la afinidad y actividad de un posible fármaco sobre un blanco biológico como lo son el ARN y el ADN, esto facilita la búsqueda sistemática de sustancias con mayor potencia medicinal y menor toxicidad.⁴

En este trabajo se realizó el docking de una serie de compuestos derivados de benz[c]acridina evaluados como intercalantes en un fragmento de ADN. Aquellos compuestos que presentaron una mejor afinidad y por ello una posibilidad mayor de ser activos biológicamente, fueron construidos. Se describe la síntesis de los derivados de 7-(R-fenil)-7,10,11,12-tetrahidrobenz[c]acridin-8(H)-onas y 7-(R-fenil)-10,10-dimetil-10,11-dihidrobenz[c]acridin-8(9H)-onas.

Resultados

Estudio Computacional

Utilizando el programa Molecular Forecaster suite 2016 se realizó el docking a los derivados de 7-(R-fenil)-7,10,11,12-tetrahidrobenz[c]acridin-8(H)-ona y 7-(R-fenil)-10,10-dimetil-10,11-dihidrobenz[c]acridin-8(9H)-ona (**Fig. 1**). Para todos los cálculos se realizó un docking flexible, no covalente y se utilizó la estructura PDB 1D37 como receptor. Primeramente se realizó el auto-docking con el ligante propio de la estructura 1D37 para validar el procedimiento. A continuación se realizó el docking en este mismo receptor con cada uno de los 16 compuestos propuestos.

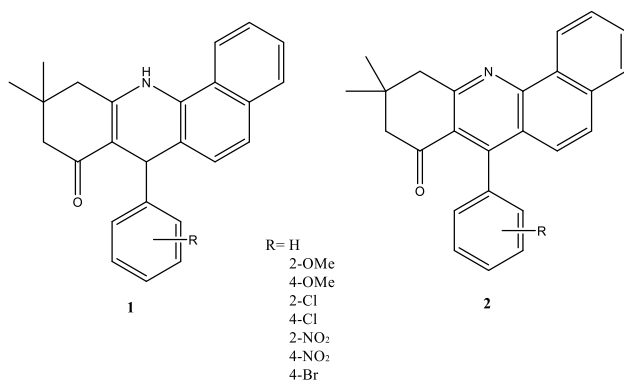
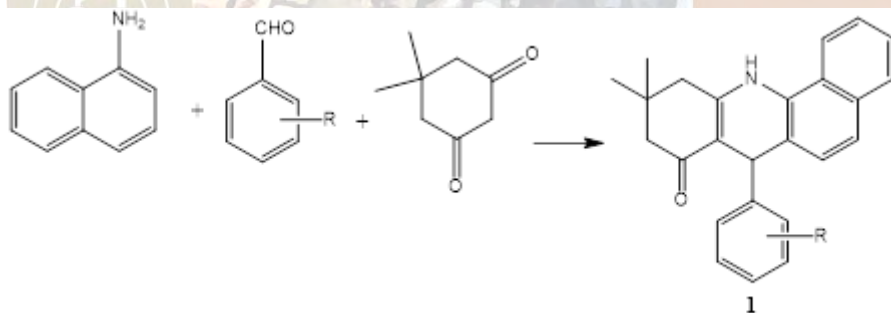


Fig. 1 Compuestos evaluados en docking.

Los resultados obtenidos de Score para cada compuesto fueron comparados y posteriormente se calculó el porcentaje de afinidad para cada ligante evaluado con respecto al ligante original de la estructura 1D37. Se observó que los compuestos con el anillo heterocíclico aromatizado (**2**) tienen una mejor afinidad al ADN. Se identificaron los sustituyentes que mejoran la afinidad de los compuestos, específicamente los grupos funcionales 2-NO₂, 4-NO₂, 2-OMe y 4-OMe. Se analizaron las interacciones que participan en el sitio activo entre el receptor (hebra de ADN) y cada uno de los ligantes utilizando el visualizador Discovery Studio 4.5. Las interacciones que participan en el sitio activo son principalmente puentes de hidrógeno, interacciones π - π e interacciones alquílicas.

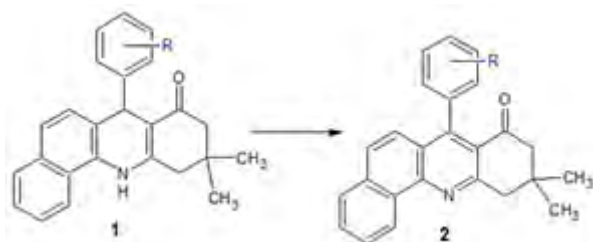
Síntesis

Para obtener los derivados de 7-(R-fenil)-7,10,11,12-tetrahidrobenc[*c*]acridin-8(9H)-ona (**1**) se llevó a cabo la condensación de la dimedona, el benzaldehído y la α -naftilamina en presencia de SnCl₂·2H₂O como catalizador, disueltos en etanol y en un baño de ultrasonido durante 3 horas. Esta reacción se llevó a cabo con 8 benzaldehídos: 2-Cl benzaldehído, 4-Cl benzaldehído, 2-OMe benzaldehído, 4-OMe benzaldehído, 2-NO₂ benzaldehído, 4-NO₂ benzaldehído, 4-Br benzaldehído y benzaldehído.



Esquema 1. Síntesis de compuestos 7-(R-fenil)-7,10,11,12-tetrahidrobenc[*c*]acridin-8(9H)-ona.

Para sintetizar los derivados de 7-(R-fenil)-10,10-dimetil-10,11-dihidrobenc[*c*]acridin-8(9H)-ona (**2**) se utilizó anhídrido crómico en una solución al 20% en ácido acético, fue posible aromatizar el heterociclo central en 40 minutos a temperatura ambiente y agitación. Esta reacción se llevó a cabo con los compuestos 7-(R-fenil)-7,10,11,12-tetrahidrobenc[*c*]acridin-8(9H)-ona (**1**) con R = 4-MeO, 2-MeO, 4-Cl y 4-NO₂.



Esquema 2. Síntesis de compuestos 7-(R-fenil)-10,10-dimetil-10,11-dihidrobenc[*c*]acridin-8(9H)-ona.

Conclusiones

A partir del estudio de docking se identificó de entre una familia de compuestos derivados de Benz[c]acridina aquellos que tienen una mayor afinidad al ADN como intercalantes. Se identificaron los grupos funcionales que incrementan la afinidad, así como los diferentes factores estructurales que influyen para que un compuesto intercalante se una al ADN. Se sintetizaron los derivados de 7-(R-fenil)-10,10-dimetil-7,10,11,12-tetrahidrobenz[c]acridin-8(9H)-ona y de 7-(R-fenil)-10,10-dimetil-10,11-dihidrobenz[c]acridin-8(9H)-ona que presentan una mayor afinidad al ADN y mayor probabilidad de ser activos biológicamente.

Bibliografía

1. Cholewiński G, Dzierzbicka K, Koodziejczyk AM: Natural and synthetic acridines/acridones as antitumor agents, *Pharmacological Reports*, 2011, 63, 305-336.
2. Cortés E, Ávila J G, Toscano R A: Synthesis and spectra of 7-(o- and p-R-phenyl)-10,10-dimethyl-8,9,10,11-tetrahydrobenz[c]acridin-8-ones. Structure correction of 1,2,3,4-tetrahydro-2,2-dimethyl-5-aryl-6-aza-7,8-benzophenanthren-4-ones, *Journal of Heterocyclic Chemistry*, 1998, 25, 3, 895–899.
3. Denny WA: Acridine derivatives as chemotherapeutic agents. *Curr Med Chem*, 2002, 9, 1655–1665.
4. Gilad Y, Senderowitz H: Docking studies on DNA intercalators, *Journal of Chemical Information and modeling*, 2014, 54(1), 96-107.
5. Makhey D, Yu C, Liu A, Liu LF, LaVoie EJ: Substituted Benz[a]acridines and Benz[c]acridines as Mammalian Topoisomerase Poisons, *Bioorganic & Medicinal Chemistry*, 2000, 8, 1171-1182.
6. Pickard A J, Liu F, Bartenstein T F, Haines L G, Levine K E, Kucera G L, Bierbach U: Redesigning the DNA-Targeted Chromophore in Platinum–Acridine Anticancer Agents: A Structure–Activity Relationship Study, *Chemistry*, 2014, 20, 49, 16174–16187.
7. Zang H, Zhang Y, Mo Y, Cheng B: Ultrasound-promoted one-pot synthesis of 7-aryl-7,10,11,12-Tetrahydrobenzo[c]acridin-8(9H)-one Derivatives, *Synthetic Communications*, 2011, 41, 3207-3214.

SÍNTESIS DE PORFIRIN-PAMAM DENDRÍMEROS

Salma Padilla-Monroy, Rodolfo Martínez-Villasana, Sandra Cortez-Maya, Luis D. Pedro-Hernández, Ulises Organista-Mateos, Marcos Martínez-García.

Instituto de Química, Universidad Nacional Autónoma de México, Ciudad Universitaria, Circuito Exterior, Coyoacán, C.P. 04510, México D.F., México. E-mail: salma1992@comunidad.unam.mx; margar@unam.mx

Resumen

Se realizó la síntesis de dendrímeros de primera y segunda generación con una porfirina como núcleo y brazos dendríticos de enlaces tipo PAMAM. Los dendrímeros fueron caracterizados por técnicas espectroscópicas. Los estudios fotoespectroscópicos mostraron transiciones $\pi-\pi^*$ de los fenilos del núcleo y los brazos dendríticos. Para la banda Soret y Q's de la porfirina, en el espectro de emisión se observó una banda a 550nm. Los dendrímeros pueden ser empleados como acarreadores de fármacos. En general los dendrímeros tipo PAMAM se consideran portadores ideales para el suministro de agentes terapéuticos que incluyen fármacos contra el cáncer debido a su alta solubilidad en agua y gran número de grupos superficiales químicamente versátiles. En particular estos dendrímeros a partir de la primera generación son utilizados como acarreadores ya que las aminas terminales pueden reaccionar con el agente antitumoral de tal manera que por medio de interacciones intermoleculares la amina se una al fármaco y así este se logre transportar en el organismo atacando específicamente células cancerígenas.

Introducción

Los dendrímeros son estructuras poliméricas tridimensionales que poseen tres componentes arquitectónicos. Un núcleo, una parte intermedia (brazos dendríticos) y una superficie (grupos terminales), su nombre proviene de las palabras griegas; *dendrón* (árbol), y *meros* (partes) que se refiere a la unidad estructural. Los dendrímeros tipo PAMAM se consideran la primera familia de dendrímeros que fue completamente sintetizada caracterizada y comercializada. El equipo de Donald Tomalia trabajó en el período de 1979-1985 en los laboratorios de la Dow Chemical Company, en donde se desarrollaron las primeras siete generaciones de dendrímeros tipo PAMAM y fueron patentados bajo el nombre de dendrímeros-Starburst®. Para su síntesis se desarrolló lo que actualmente se conoce como metodología divergente, la cual es utilizada en su producción a nivel industrial.¹

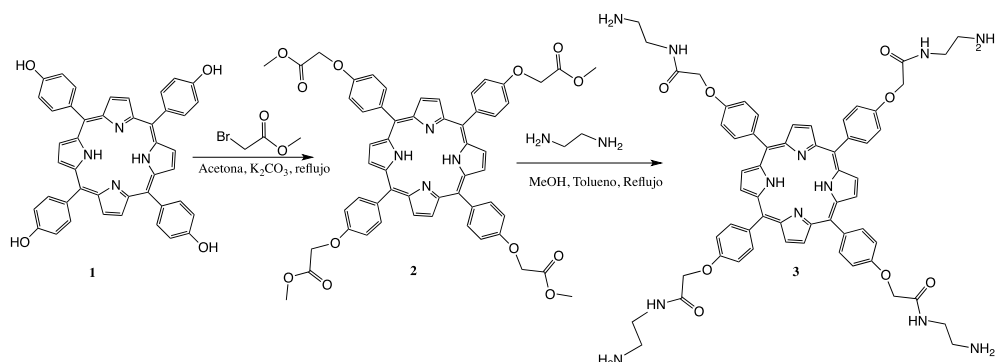
Por otra parte las porfirinas son pigmentos naturales, cuyo esqueleto fundamental consta de cuatro núcleos de pirrol unidos a través de las posiciones α por grupos metino para formar una estructura macrocíclica. A las posiciones 5, 10, 15, 20 también se les denomina posiciones *meso*.²

En el presente trabajo de investigación nosotros decidimos realizar la síntesis de dendrímeros con una porfirina como núcleo y brazos dendríticos tipo PAMAM que posteriormente se van a utilizar como acarreadores de fármacos.

Los agentes bioactivos pueden ser encapsulados en el interior de los dendrímeros, unidos químicamente o adsorbidos físicamente sobre la superficie del dendrímero, con la opción de adaptar el soporte a las necesidades específicas del material activo y sus aplicaciones.

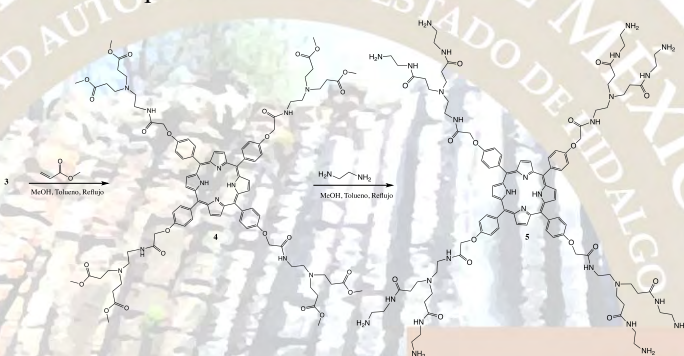
Discusión de resultados

Los porfirin-PAMAM dendrímeros de generación 0.5 y 1.0, 1.5 y 2 fueron sintetizados a partir de la porfirina tetrahidroxilada. Inicialmente a la porfirina se les hizo reaccionar con bromo acetato de metilo en acetona para obtener el dendrímero de generación 0.5 el éster **2**. Posteriormente a éste se le hizo reaccionar con etilendiamina en etanol y tolueno para obtener el dendrímero de primera generación **3**.



Esquema 1. Síntesis del dendrímero de generación 0.5 (**2**) y primera generación (**3**)

Una vez obtenido el dendrímero de primera generación se procedió a realizar la síntesis del dendrímero de segunda generación, para lo cual se partió del compuesto **3** el cual se hizo reaccionar con acrilato de metilo para obtener el compuesto **4** y finalmente a éste se le colocó a reaccionar con etilendiamina para obtener el dendrímero de segunda generación compuesto **5**.



Esquema 2. Síntesis de las porfirin-dendrímeros **4** y **5**

Conclusiones

Se realizó la síntesis de los porfirin-PAMAM dendrímeros de primera y segunda generación con una molécula de porfirina como núcleo, y brazos dendríticos tipo PAMAM con 4 y 8 aminas primarias como grupos terminales, los compuestos mostraron una alta emisión cuando son excitados a 420 nm.

Materiales

Síntesis del éster porfirínico **2**.

En un matraz se colocaron 0.2097 g (0.30 mmol) de 5,10,15,20-Tetrakis(4-hidroxifenil)-21*H*,23*H*-porfirina (**1**), en 50 mL de acetona anhidra, a esta disolución se le agregaron 0.15 mL (1.60 mmol) de bromoacetato de metilo y 0.4 g (3.20 mmol) de K_2CO_3 . La mezcla de reacción se dejó en agitación constante y a reflujo, se detuvo la reacción. La mezcla de reacción se filtró y se lavó con diclorometano. El filtrado se evaporó a presión reducida. Se obtuvo el compuesto **2** como un sólido morado con un rendimiento de 90 % (0.2680 g, 0.27 mmol). m.p.: > 300 °C. FTIR (pastilla, KBr, cm^{-1}): 2954, 2920, 1750, 1602, 1503, 1430, 1298, 1207, 1173, 1140, 1076, 963, 806, 708, 604, 593. Uv-vis (CH_2Cl_2): λ_{max} 418, 447, 515, 548, 591, 650. 1H NMR (300 MHz, $CDCl_3$) δ_H : -2.77 (br, 2H, NH), 3.95 (s, 12H, O- CH_3), 4.96 (s, 8H CH_2 -O), 7.30 (d, 8H, Ar, J = 8.7 Hz), 8.16 (d, 8H, Ar, J = 8.7 Hz), 8.87 (br, 8H, pirrol). ^{13}C NMR (75 MHz, $CDCl_3$) δ_C : 29.6 (C-CO), 32.4 (O- CH_3), 68.0 (CH_2 -O), 112.9 (Ar), 119.4 (Ar_{ipso}), 130.9 (pirrol), 135.6 (Ar), 135.7 ($pyrrol_{ipso}$), 157.63 (Ar_{ipso} -O), 169.4 (C=O). MS (FAB $^+$) m/z: 702 (M^+). Anal. Elem. Calc. para $C_{47}H_{34}N_4O_3$. C 80.32, H 4.88, N 7.97 %. Encontrado: C, 80.30, H, 4.89, N 7.95 %.

Síntesis del dendrímero-porfirínico **3**.

En un matraz se colocaron 0.2107 g (0.22 mmol) del compuesto **2** en una mezcla 3:1 de metanol:tolueno a esta disolución se le agregó 0.1 mL (0.92 mmol) de etilendiamina. La mezcla de reacción se colocó en agitación constante, a reflujo en atmósfera inerte de N_2 durante 24 horas, la mezcla de reacción se monitoreó constantemente por cromatografía en capa fina y cuando se observó la ausencia de uno de los reactivos,

se paró la reacción. Después de este tiempo se evaporó el disolvente, el sólido resultante se lavó, primero con hexano y después con acetato de etilo. Obteniéndose el compuesto **3** como un sólido viscoso morado. El rendimiento de la reacción fue del 85 % (0.2039g, 0.16 mmol). IR (pastilla, KBr) (cm^{-1}): 3297, 2938, 1651, 1545, 1470, 1348, 1290, 1235, 1176, 1120, 797, 731, 587. UV $\lambda_{\text{máx}}$ (nm): 206, 426, 518, 559, 603, 647. RMN ^1H (CD_3OD , 300 MHz) δ_{H} , (ppm): -2.79 (an, 2H, NH), 1.90 -1.96 (m, 8H, $\text{CH}_2\text{-NH}_2$), 3.30-3.54 (m, 8H, $\text{CH}_2\text{-NH}_2$), 4.90 (s, 8H, $\text{CH}_2\text{-O}$), 7.41 (an, 8H, Ar), 8.08-8.11 (an, 8H, Ar), 8.85 (an, 8H, pirrol). RMN ^{13}C (CD_3OD , 75 MHz) δ_{C} , (ppm): 38.8 ($\text{CH}_2\text{-NH}_2$), 40.4 ($\text{CH}_2\text{-NH}$), 69.1($\text{CH}_2\text{-O}$) 108.6 (Ar), 115.0 (Ar_{ipso}), 137.3 (Pirrol), 175.6 (C=O). EM (FAB^+) m/z: 1250. Anal. Elem. Calc. para $\text{C}_{60}\text{H}_{62}\text{N}_{12}\text{O}_8$. C 66.77, H 5.79, N 15.57 %. Encontrado: C, 66.73, H, 5.79, N 15.57 %.

Síntesis del dendrímero-porfirínico 4.

En un matraz se hizo una disolución de 0.1815 g (0.14 mmol) del dendrímero **3** en 20 mL de metanol a esta disolución se le agregaron 0.21 mL (2.32 mmol) de acrilato de metilo, la mezcla de reacción se colocó en agitación constante a reflujo en una atmósfera de N_2 durante 48 horas, la mezcla de reacción se monitoreo constantemente por cromatografía en capa fina y cuando se observó la ausencia de uno de los reactantes, se evaporó el disolvente, el sólido resultante se lavó con hexano y después con acetato de metilo hasta obtener el compuesto **4**, obteniéndose un sólido con un rendimiento del 80 % (0.3047g 0.12 mmol). FTIR (película, cm^{-1}): 3391, 3320, 2952, 2847, 1732, 1672, 1606, 1507, 135, 124, 1177, 1053, 992, 966. UV $\lambda_{\text{máx}}$ (nm): 421, 454, 518, 554, 594, 649, 685. RMN ^1H (CDCl_3 , 300 MHz) δ_{H} , (ppm): -2.74 (an, 2H, NH), 2.53 (m, 16H, $\text{CH}_2\text{-CO}$), 2.83 (m, 16H, $\text{CH}_2\text{-N}$), 2.60 (m, 8H, $\text{CH}_2\text{-N}$), 3.69 (m, 8H, $\text{CH}_2\text{-NH}$), 3.72 (m, 24H, O- CH_3), 4.86 (s, 8H $\text{CH}_2\text{-O}$) 7.41 (d, 8H, Ar, $J = 8.7$ Hz) 8.20 (d, 8H, Ar, $J = 8.1$ Hz), 8.90 (an, 8H, pirrol). RMN ^{13}C (CD_3OD , 75 MHz) δ_{C} (ppm): 29.67 ($\text{CH}_2\text{-CO}$), 32.47 ($\text{CH}_2\text{-NCO}$), 36.81 ($\text{CH}_2\text{-CO}$), 49.69 ($\text{CH}_2\text{-N}$), 51.59 ($\text{CH}_3\text{-O}$), 53.2 ($\text{CH}_2\text{-N}$) 67.62 ($\text{CH}_2\text{-O}$), 113.1 (Ar), 119.4 (Ar_i), 131.1 (Pirrol), 135.7 (Ar), 157.25 (Ar_i), 172.9 (C=O), 173.4 (C=O). MS Electrospray: m/z: 1767. Análisis Elem. calc. $\text{C}_{92}\text{H}_{110}\text{N}_{12}\text{O}_{24}$. C 60.31 %, H 6.50 %, N 9.51 %, O 21.72 %.

Síntesis del dendrímero-porfirínico 5.

A una disolución de 0.2937 g (0.11 mmol) del dendrímero **4** en una mezcla de metanol:tolueno 3:1 se le adicionó 0.25 mL (2.31 mmol) de etilendiamina, la mezcla de reacción se dejó en agitación constante a reflujo en atmósfera de N_2 durante 24 horas. La mezcla de reacción se monitoreó constantemente por cromatografía en capa fina y cuando se observó la ausencia de uno de los reactantes, se paró la reacción. Pasado este tiempo se evaporó el disolvente y el sólido resultante se lavó primero con hexano y después con acetato de etilo hasta obtener un sólido de color morado (**5**) obteniéndose 82% de rendimiento. (0.3447g 0.09mmol). IR (película, cm^{-1}): 3257, 3074, 1644, 1547, 1433, 1368, 1293.2, 1239.6, 1178.5, UV $\lambda_{\text{máx}}$ (nm): 209, 418, 517, 555, 593, 648. RMN ^1H (CDCl_3 , 300 MHz) δ_{H} , (ppm): -2.74 (an, 2H, NH.), 1.92-2.00 (m, 16H, $\text{CH}_2\text{-NH}_2$), 2.98 (m, 16H, $\text{CH}_2\text{-NH}$), 3.05-3.18 (m, 16H, $\text{CH}_2\text{-N}$), 3.61 (s, 8H, $\text{CH}_2\text{-N}$), 2.73-2.78 (m, 8H, $\text{CH}_2\text{-NH}$), 2.86-2.90 (m, 16H, $\text{CH}_2\text{-NH}$), 4.86 (s, 8H $\text{CH}_2\text{-O}$), 7.15-7.47 (m, 8H, Ar), 8.05-8.16 (m, 8H, Ar.) 8.85 (an, 8H, pirrol). RMN ^{13}C (CD_3OD , 75 MHz) δ_{C} , (ppm): 21.2 ($\text{CH}_2\text{-NH}_2$), 38.9 ($\text{CH}_2\text{-N}$), 46.2 ($\text{CH}_2\text{-N}$), 36.0 ($\text{CH}_2\text{-CO}$), 40.4 ($\text{CH}_2\text{-N}$), 42.5 ($\text{CH}_2\text{-N}$), 32.9 ($\text{CH}_2\text{-N}$), 55.6 ($\text{CH}_2\text{-N}$) 67.15 ($\text{CH}_2\text{-O}$), 113.0 (Ar), 119.54 (Ar_{ipso}), 127.4 (Pirrol), 135.7 (Ar), 157.7 (Ar_{ipso}), 124.8 (C=C), 154.8 (C=C), 162.8 (C=O), 164.9 (C=O), 170.0 (C=O), 172.3 (C=O), 173.7 (C=O). MS MALDI TOF m/z:= 1992. Análisis elem. calc. $\text{C}_{100}\text{H}_{142}\text{N}_{28}\text{O}_{16}$. C 57.39 %, H 8.62 %, N 23.80 %, O 10.19%.

Agradecimientos

El presente trabajo fue apoyado por el proyecto DGAPA-UNAM (IN-107814) también queremos agradecer a Rios O. H., Velasco L., Huerta S. E., Patiño M. M. R., Peña González M. A., y García Rios E. por su asistencia técnica.

Bibliografía

1. Tomalia A. D, Baker H, Dewald J, Hall M. R., Kallos G, RoekJ., Ryder J., Smith P. *Polym. J. (Tokyo)*. **1985**, 17, 117-132.
2. McNaught A. D., Wilkinson A. Blackwell Scientific Publications, Oxford. **1997**.
3. Sandra Cortez-Maya, Simón Hernández-Ortega, Teresa Ramírez-Apan, Irina V. Lijanova, Marcos Martínez-García *Bioorg. Med. Chem.* **2012**, 20, 415–421.

SEPARACIÓN POR EL MÉTODO DE CAPA FINA DE CAFEÍNA CON PARACETAMOL E IBUPROFENO.

María Elvia González Ramón¹ Nancy Romero Ceronio²

1 Universidad Juárez Autónoma de Tabasco, División Académica de Ciencias Básicas, Carretera Cunduacán-Jalpa KM. 1 Col. La Esmeralda CP. 86690, Cunduacán, Tabasco, correo: elviagonzalez17@hotmail.com, teléfono: 9331451972.

2 Universidad Juárez Autónoma de Tabasco, División Académica de Ciencias Básicas.

Antecedentes: El presente estudio compara la velocidad de reacción en la separación por el método de capa fina de dos fármacos combinados con cafeína.

Método: Se utilizó una placa de sílice para evaluar los siguientes eluyentes: primer eluyente: Acetato de etilo, etanol, hidróxido de amonio, segundo: hexano, etanol, acetato de etilo, tercer eluyente: hexano. Se utilizó el método de capa fina para evaluar la rapidez de la separación de la cafeína con ibuprofeno y del paracetamol con cafeína.

Resultado: Para el eluyente 1, el R_F obtenido para el paracetamol: 0.9, paracetamol con cafeínaA, 0.75, cafeína: 0.87, ibuprofeno 0.94, ibuprofeno con cafeína 0.98, cafeína B 0.9. Para el eluyente 2, el R_F paracetamol 0.9, cafeínaA 0.16, ibuprofeno 0.5, ibuprofeno con cafeína 0.4, cafeína B 0.17, con el eluyente 3 no se obtuvieron resultados.

Conclusión: El Eluyente con mejores resultados fue el eluyente constituido por Hexano, etanol y acetato de etilo, tanto para el compuesto con paracetamol como para el compuesto con ibuprofeno. El fármaco con reacción más rápida es el ibuprofeno, de acuerdo a la velocidad en la cámara cromatografía. La coloración del paracetamol con cafeína es azul y la el ibuprofeno-cafeína color, anaranjado.

	Paracetamol	Paracetamol- cafeína	Cafeína
Eluyente 1	0.9	0.75	0.87
Eluyente 2	0.9	-	0.16
Eluyente 3	-	-	-
	Ibuprofeno	Ibuprofeno- cafeína	Cafeína
Eluyente 1	0.9	0.75	0.87
Eluyente 2	0.9	-	0.16
Eluyente 3	-	-	-

Tabla 1.- Resultado de la ecuación R_F , Separación de fármaco por el Método de Capa Fina

QUÍMICA SUPRAMOLECULAR(QSML)

QUIMIODETECCIÓN SELECTIVA DE YODURO EN AGUA BASADA EN UNA PORFIRINA TETRA-CATIÓNICA LUMINISCENTE

María Karina Salomón Flores¹, Teresa Torres Blancas¹, Alejandro Dorazco González^{1*}

¹Universidad Nacional Autónoma de México, Instituto de Química, Circuito Exterior s/n, Ciudad Universitaria. Delegación Coyoacán. C.P. 04510, Ciudad de México; Centro Conjunto de Investigación en Química Sustentable UAEM-UNAM, Toluca de Lerdo, México. k.ary1912@hotmail.com

Resumen

Se sintetizó una nueva porfirina tetra-catiónica soluble en agua derivada de la sal de triflato de 5,10,15,20-Tetra(4-bencilpiridinio)-21H,23H-porfirina, y se estudió como quimiosensor fluorescente para una serie de aniones inorgánicos y acetato. El compuesto 1.OTf presenta alta afinidad y selectividad a KI en concentraciones micromolares incluyendo bromuro, con límite de detección de 14 μ M. Adición de I⁻ extingue fuertemente su emisión fluorescente roja ($\lambda_{\text{max}}=658$ nm, $\lambda_{\text{exc}}=428$ nm, banda Soret) por un mecanismo dinámico-estático ($K_A=850$ M⁻¹ y $K_{SI}=414$ M⁻¹).

Introducción. Entre los aniones de importancia biológica, el yoduro es un analito de particular interés en química medicinal, clínica, supramolecular y bioquímica por su participación en procesos fundamentales en seres vivos como la regulación de la glándula tiroides y actividad neurológica. Tanto su deficiencia como exceso causa desordenes metabólicos, el desarrollo de sensores moleculares con alta afinidad y selectividad a yoduro en medios fisiológicos sigue siendo un área de interés y un reto para la química^{1,2,3}. Hasta ahora se han reportado una cantidad considerable de sensores ópticos para yoduro basados en compuestos orgánicos y membranas poliméricas funcionales en medios no acuosos, sin embargo sus aplicaciones son limitadas por su poca actividad o solubilidad en agua pura⁴. Por otra parte existen sistemas electroquímicos y cromatográficos para la detección de I⁻ que requieren una preparación elaborada o costos considerables. Los quimiosensores son técnicas analíticas poderosas porque permiten identificar, cuantificar y detectar analitos en tiempo real con equipo de bajo costo (espectrofotómetro de UV-vis o de emisión fluorescente) por cambio de sus propiedades fotofísicas⁵. En este contexto se sintetizó un compuesto tetra-catiómicromogénico/luminiscente derivado de porfirina y se estudió como sensor óptico para una serie de aniones inorgánicos y acetato en agua a pH= 7.0. Es bien conocido que aniones voluminosos como yoduro tienen asociación débil del tipo par-iónico con cationes orgánicos como grupos quinolinio o piridinio, en este contexto lacuaternización de los cuatro grupos piridina del compuesto 5,10,15,20-Tetra(4-piridil)-21H,23H-porfirina con bromuro de bencilo, genera un derivado tetra-catiónico fluorescente y soluble en agua pura que en principio debe tener fuerte afinidad por aniones voluminosos por contribución electrostática de su carga -4 y efectos hidrofóbicos por su constitución orgánica. La estructura química del sensor se muestra en la Figura 1. Los resultados más relevantes de síntesis, estructura cristalina y estudios espectroscópicos de detección se resumen a continuación.

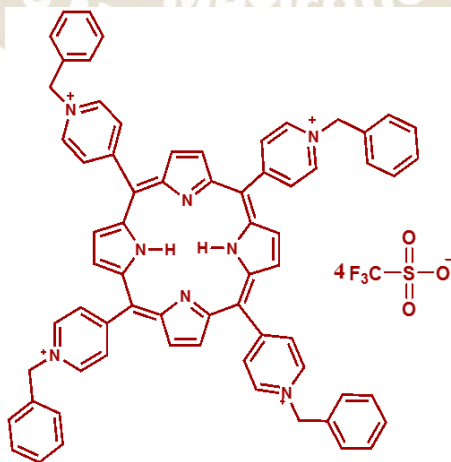


Fig.1 Quimiosensor 1.OTf



1.OTf(100 μ M) H₂O/MeOH
(96:4, v/v) (Buffer MOPS
40mM, pH 7.0)

Resultados

Síntesis del sensor 1.OTf: Se disolvieron 99.7 mg de 5,10,15,20-Tetra(4-piridil)-21H,23H-porfina (0.161 mmol) en DMF (30 ml, 99.8%) a 70°C, se adicionaron 200µL de bromuro de bencilo (1.68 mmol) (98%), se dispuso a reflujo, 80 °C, 24h. El solvente se eliminó a presión reducida dando un polvo marrón-violeta, se lavó en un sistema AcOEt: MeOH 9:1 a 80°C, se filtró al vacío obteniendo un polvo marrón (rendimiento 90%). Posteriormente se disolvieron 52 mg (0.03mmol) del compuesto obtenido en 100 ml de MeOH a 80°C, con 39 mg de triflato de plata (0.15mmol) (98%) a reflujo a 80°C, 24h. Se purificó en una columna de celita, el MeOH se eliminó a presión reducida, consiguiendo un polvo oscuro, se lavó en un sistema AcOEt: MeOH 9:1 a 80°C, se filtró al vacío para dar el sensor 1.OTf, un polvo marrón (rendimiento 80%): RMN ¹H (300 MHz DMSO-d₆) δ 9.70 (d, 8H), 9.24 (s, 8H), 9.06 (d, 8H), 7.92 (d, 8H), 7.63 (m, 12H), 6.28 (s, 8H), -3.5 (s, 2H).

Estructuras cristalinas: A partir de soluciones acuosas saturadas de 1.OTf se obtuvieron tres estructuras diferentes como función de las condiciones de cristalización (pH y concentración), una perspectiva de los cristales se muestra en la figuras 2-3.

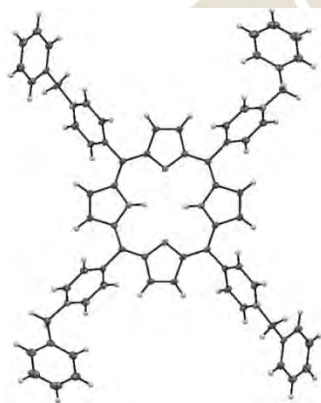


Fig. 2 Estructura cristalina de 1.OTf con elipsoides térmicas a 50% de probabilidad. Cristalización MeOH: H₂O (1:1), evaporación lenta.

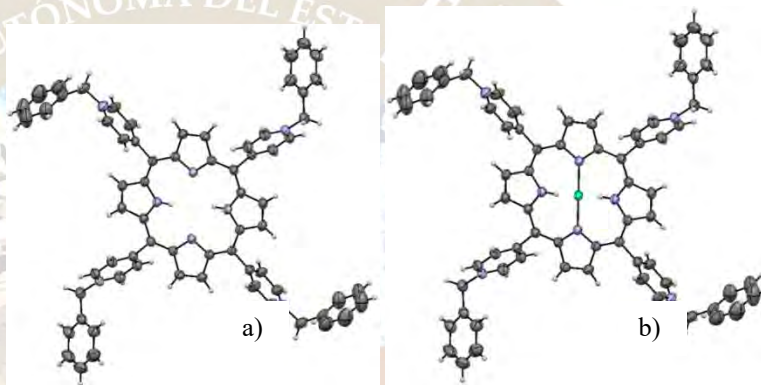


Fig. 3 Estructura cristalina de 1.OTf con elipsoides térmicas a 50% de probabilidad. Cristalización en H₂O no desionizada, evaporación lenta a) 1.OTf sin Ca (90% probabilidad) b) 1.OTf con Ca (10% probabilidad)

Detección fluorescente de aniones: Las propiedades fotofísicas de absorción (máximos 329, 429 ($\log \epsilon = 5.70$), banda Soret y 517 nm) y emisión fluorescente (máximos 658 y 717 nm) de 1.OTf en agua se muestran en la Figura 4-5. La figura 6 muestra el cambio de absorbancia de 1.OTf en presencia de 10.0 equiv. de sales de sodio de los aniones. En concentraciones micromolares 1-100 µM el compuesto 1.OTf sigue la ley de Beer-Lambert y no se observa auto-asociación.

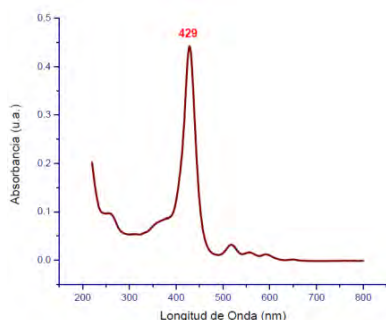


Fig.4 Espectro de absorción Uv-vis de 1.OTf (4µM) en H₂O/MeOH (96:4, v/v) (Buffer MOPS 40mM, pH 7.0)

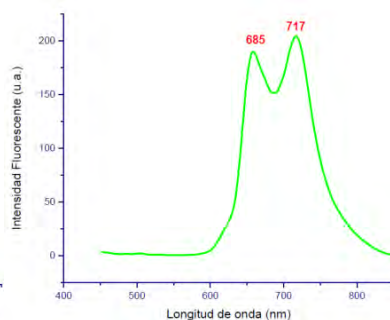


Fig.5 Espectro de emisión de fluorescencia de 1.OTf (4µM) en H₂O/MeOH (96:4, v/v) (Buffer MOPS 40mM, pH 7.0)

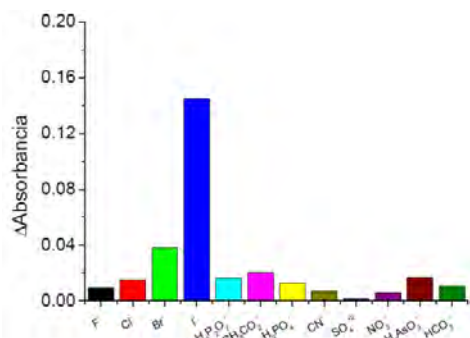


Fig. 6 Diferencia de absorbancia Uv-vis de la 1.OTf (4 μ M) después de la adición de sales de aniones (10equiv.) en H₂O/MeOH (96:4, v/v) (Buffer MOPS 40mM, pH 7.0).

Titulaciones fluorimétricas para todos los aniones fueron realizadas en condiciones neutras. La adición de KI a una solución acuosa de 1.OTf extingue por completo su emisión con un perfil de Stern-Volmer curvado hacia arriba lo cual indica asociación del sensor con yoduro, los datos experimentales $I_0/I - [\text{yoduro}]$ ajustan bien a un equilibrio uno 1:1 con los siguientes valores ($K_A = 850 \text{ M}^{-1}$ y $K_{SI} = 414 \text{ M}^{-1}$), la asociación es atribuida a una interacción de par iónico. Por otra parte, adición de oxoániones y fluoruro no tienen un efecto considerable sobre la emisión como se observa en la Figura 8, por otra parte bromuro tiene un efecto de apagamiento menor a yoduro.

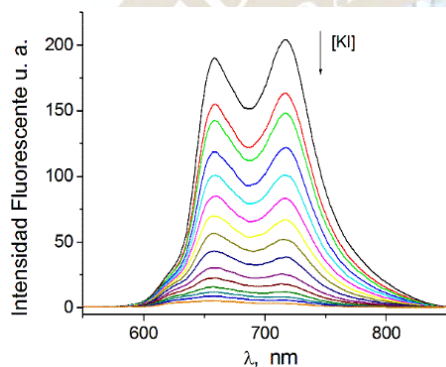


Fig.7 Cambios del espectro de emisión de fluorescencia de 1.OTf (4 μ M) tras la adición de alícuotas de KI (0.4M) en H₂O/MeOH (96:4, v/v) (Buffer MOPS 40mM, pH 7.0).

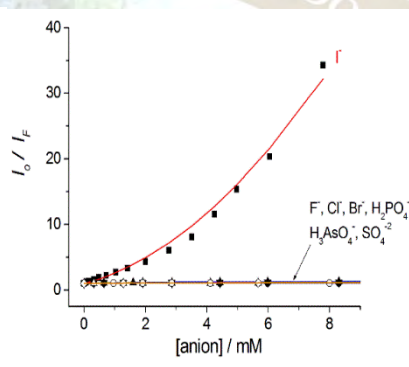
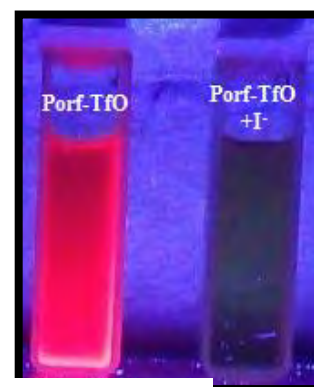


Fig.8 Influencia de v A la derecha 1.OTf(0.001equiv.), a la izquierda la misma solución más KI (0.004 equiv.) en H₂O/MeOH (96:4,Buffer MOPS 40mM, pH 7.0). Bajo Luz Uv-vis, onda larga.



Conclusiones

Un método rápido de detección óptica de yoduro con selectividad sobre aniones inorgánicos y acetato basado en la sal triflato de una porfirina tetra-catiónica fluorescente ha sido desarrollado con límite de detección 14 μ M. El cambio óptico del fluoróforo es resultado de una transferencia de carga del anión I⁻ al sensor orgánico derivado favorecida por una interacción de par-iónico 1:1 de la carga -4 del sensor. El quimiosensor tiene selectividad a I⁻ sobre aniones halogenuro, oxoániones, cianuro y acetato.

Bibliografía

- [1] X. Wang, C. Zhang, L. Feng, L. Zhang, Screening iodide anion with selective fluorescent chemosensor, *Sensors and Actuators B* 156 (2011) 463–466.
- [2] M. Haldimann.; B. Zimmerli. ; C. Als.; H. Clin. Gerber. *Chem.* (1998), 44, 817–824
- [3] S. Chandraa, K.S. Lokeshb, H. Lang, Iodide recognition by the N,N-bis-succinamide-based dendritic molecule [CH₂(O)NHC(CH₂CH₂(O)OtBu)₃]₂Sens. *Actuators B: Chem.*, 137 (2009), 350–356
- [4] T. Poursaberi, M. Hosseini, M. Taghizadeh, H. Pirelahi, M. Shamsipur, M. R. Ganjali*, A selective membrane electrode for iodide ion based on a thiopyrilium ion derivative as a new ionophore. *Microchemical Journal*, 72 (2002) 77–83
- [5] (a) Quang, D. T.; Kim, J. *S.Chem. Rev.* (2010),110, 6380–6301 (b) Duke, R.M.; Veale, E.B.; Pfeffer, F.M.; Kruger, P.E.; Gunn-laugsson, T. *Chem. Soc. Rev.* (2010),39, 3936–3953. (c) Anslyn, E. V. *J. Org. Chem.* 72 (2007),687–699.

DETECCIÓN SELECTIVA DE GLUTATIÓN Y HOMOCISTEÍNA POR UN DESPLAZAMIENTO DE FLUORÓFORO BASADA EN UN RECEPTOR DE CU(II) CON PIRIDIN-2,6-DICARBOXAMIDA.

Centro Conjunto de Investigación en Química Sustentable, UAEM-UNAM. Carretera Toluca-Atlacomulco, Toluca, Estado de México, México. Instituto de Química, Universidad Nacional Autónoma de México.¹

edoardoplavar@gmail.com

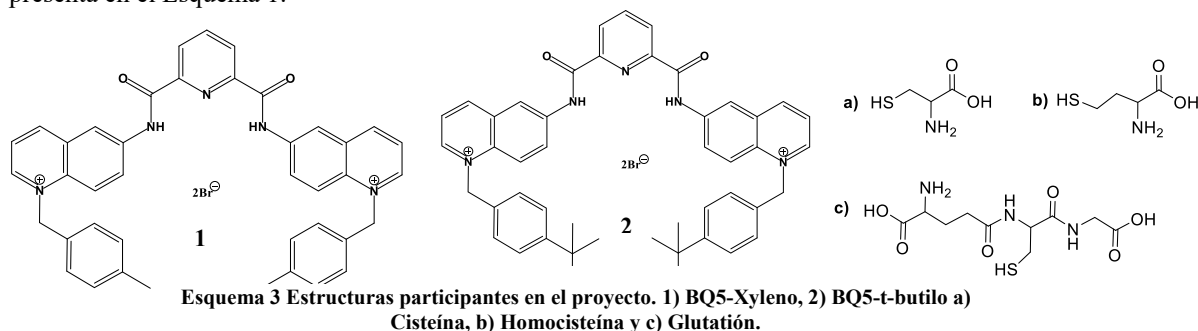
Resumen

Dos nuevos fluoróforos catiónicos solubles en agua derivados de piridin-bisamida (*N,N'*-Di(5-*N''*-xilenencilquinolinio)piridin-2,6-dicarboxamida **1** y *N,N'*-Di(5-*N''*-4-terbutilquinolinio)piridin-2,6-dicarboxamida **2**) fueron sintetizados y estudiados como quimiosensores ensamblados en combinación con sales de Cu(II) para una serie de aminoácidos y tioles de relevancia biológica (cisteína, Cys; homocisteína, Hcy y glutatión, GSH) en agua a pH fisiológico. Los fluoróforos **1** y **2** presentan emisión verde por la presencia de los grupos quinolinios cuaternizados ($\lambda_{em} = 525$ nm para ambos compuestos) y contienen en su estructura química una cavidad formada por el grupo piridin-2,6-dicarboxamida que funciona como sitio de asociación con afinidad y alta selectividad para Cu(II), las constantes de asociación por espectroscopía de emisión fueron calculadas en $\log K_{a1-Cu} = 4.69$ y $\log K_{a2-Cu} = 5.96$ para un complejo con estequiometría 1:1. La coordinación de los fluoróforos al cobre extingue su emisión por completo en concentraciones micromolares. Adición de concentraciones micromolares de tioles biológicos a soluciones acuosas de los complejos **1**-Cu y **2**-Cu enciende la fluorescencia en forma completamente reversible con la siguiente selectividad GSH > Hcy > Cys >> His, por otra parte la adición de una serie de aminoácidos y aniones inorgánicos no presentan efecto sobre la recuperación de la emisión fluorescente de los sistemas **1**-Cu y **2**-Cu incluso en concentraciones milimolares. La recuperación de la emisión fluorescente es resultado de la liberación del fluoróforo orgánico por la formación de un nuevo complejo tiol (SH)-Cu(II), debido a la mayor afinidad que tiene el glutatión por el átomo de Cu(II) por sus múltiples sitios donadores. Estudios por resonancia magnética nuclear, resonancia paramagnética electrónica y espectroscopía de emisión soportan un mecanismo de detección por desplazamiento de indicador fluorescente. Los límites de detección para glutatión fueron calculados en el intervalo de 10-15 μ M. Síntesis, y estudios espectroscópicos de detección fluorescente serán discutidos en la presentación.

Introducción

El desarrollo de nuevos sensores moleculares fluorescentes para analitos biológicos capaces de funcionar selectivamente en medios acuosos es un área activa de la química moderna por sus potenciales aplicaciones en química clínica, analítica, supramolecular y medicinal. El presente trabajo de investigación muestra los resultados más relevantes del diseño, síntesis y estudio espectroscópico de dos nuevos quimiosensores fluorescentes funcionales en agua para el reconocimiento de homocisteína Hcy y glutatión, GSH basados en un sistema conjugado fluoróforo-cobre(II). Los tioles biológicos como Cys, GSH y Hcy tienen funciones relevantes en los seres vivos especialmente para mantener un apropiado balance redox. GSH es el tiol intracelular más abundante, y es un antioxidante esencial para defensa en contra de toxinas y radicales libre. Niveles anormales de GSH, Hcy y Cys esta relacionados con trastornos celulares, problemas del corazón y cáncer. Por otra parte los quimiosensores fluorescentes son herramientas analíticas poderosas debido a que requieren equipo de bajo costo (espectrofotómetro UV-vis o de emisión fluorescente) y pueden obtenerse resultados en tiempo real de identificación, cuantificación y detección de analitos por cambio de sus propiedades fotofísicas. Actualmente existen varios sensores para tioles biológicos que funcionan en medios no acuosos por reacciones químicas del grupo tiol con aldehídos contenidos en colorantes, lo cual limita considerablemente sus aplicaciones. Hasta la fecha, el diseño de receptores altamente selectivos para Cys, Hcy y GSH es todavía un reto y muy pocos ejemplos han sido informados para sensores funcionales en agua. La determinación de Cys generalmente se realiza por cromatografía líquida de alta eficacia (HPLC) o electroforesis capilar de alta resolución (HPCE). Para contribuir a la solución de este problema de dos nuevos quimiosensores orgánicos catiónicos fluorescentes y solubles en agua basados en el fragmento piridin-2,6-dicarboxamida con grupos quinolinio cuaternizados fueron sintetizados y estudiados en agua como quimiosensores ensamblados por Cu(II). Recientemente hemos informado que este tipo de

compuestos orgánicos pueden ser utilizados como sensores para la detección fluorescente de cloruro y nucleótidos en agua. La estructura química de los sensores fluorescentes sintetizados y de los analitos se presenta en el Esquema 1.



Metodología

Para la síntesis del intermediario BQ5 se pesaron y disolvieron en tolueno un equivalente de 5-Aminoquinolina y dos equivalentes de dicloruro de piridin-2,6-dicarbonilo, se dejó en reflujo durante 24 horas con agitación previa, se neutralizó y lavó para continuar con la reacción donde el producto formado se mezcló con bromuro de xileno y bromuro de 4-terbutilbencil en acetona para el caso del segundo y tercer compuesto.

Resultados

Las propiedades ácido-base de los compuestos **1** y **2** fueron estudiadas por espectroscopia de fluorescencia con el objetivo de conocer el efecto del pH sobre la emisión fluorescente, es conocido que en medios básicos este tipo de compuestos extinguen su fluorescencia por un mecanismo de transferencia electrónica fotoinducida (PET) cuando tienen grupos aminos o aniones. Los valores de la primera desprotonación fueron determinados en el intervalo de $pK_{a1}=6.5-6.8$ para ambos compuestos, la cauterización de los grupos quinolinio resulta en una fuerte acidez de los grupos amida, la emisión de los compuestos y su solubilidad en agua. La Figura 1, muestra la familia de espectros de emisión en función de pH y el perfil de pH-emisión en el máximo ($\lambda_{em}=525\text{ nm}$) a diferentes valores de pH.

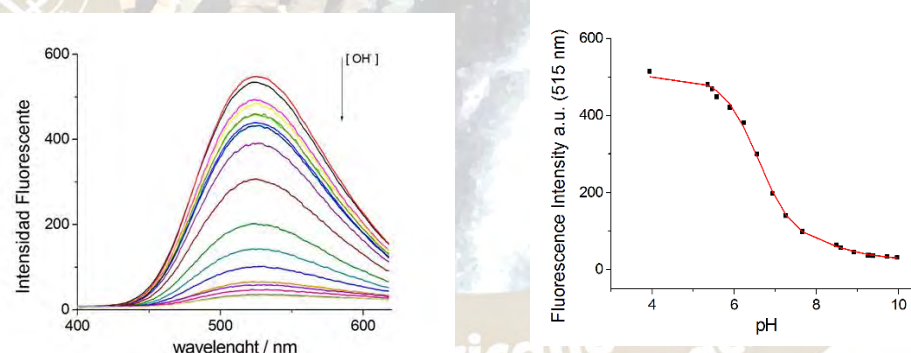
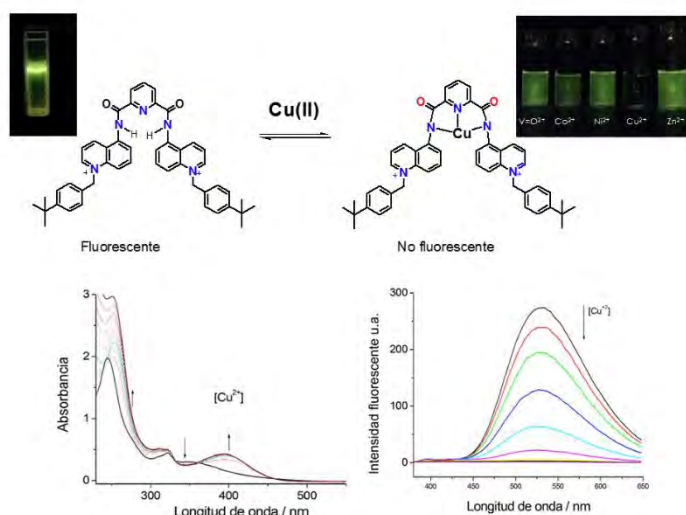


Figura 4 Espectros de emisión para la determinación de pKa: Stock sensor= 0.27mM en MeOH, Concentración celda= 21 uM Volumen inicial=2500uL, pH inicial: 3.95, concentración del Buffer = 40mM, longitud de onda=525 nm

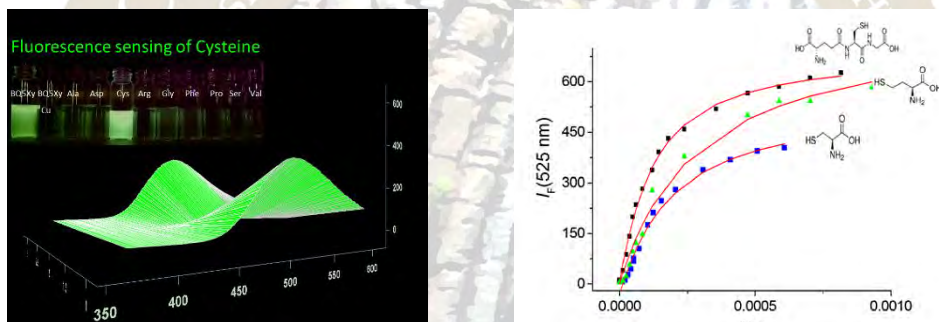
La formación del quimiosensor conjugado **1-Cu** fue estudiada por espectrofotometría de emisión y UV-vis. La adición de Cu(II) a soluciones acuosas del sensor **1** a pH= 7.4 modifica los máximos de absorción con aparición en una banda ca 400 nm y dos puntos isobásticos en 340 y 368 nm, el perfil de absorbancia-[Cu] se ajusta bien a un modelo 1:1 con una constante de $\log K_{a1-Cu} = 4.69$. Adicionalmente la constante determinada por la extinción de la fluorescencia en el máximo es consistente con un valor de $\log K_{a1-Cu} = 4.91$. Adición de varios iones metálicos de transición no modifican el espectro de absorción y apagan solo el 10% de la fluorescencia, esto puede ser atribuido al tamaño de la cavidad del fluoróforo, que proporciona selectividad para Cu(II). Adicionalmente el centro metálico debería tener suficiente acidez de Lewis para intercatuar debido a que el fluoróforo es dicatiónico. Titrulaciones espectroscópicas y equilibrio propuesto se encuentra en el Esquema 2.



Esquema 4 Espectro de absorción y emisión de la titulación del quimiosensor 2 (21 μM en metanol) con cobre (solución acuosa de triflato de cobre 30 mM).

Los complejos no fluorescentes 1-Cu y 2-Cu fueron utilizados en medios acuosos para detectar biotioles, adición de GSH enciende reversiblemente la emisión verde con el mismo máximo que el fluoróforo inicial. Perfiles de emisión a 525 nm en función de concentraciones micromolares de glutathion, homocisteína y cisteína son

mostrados en el Esquema 3. De acuerdo a la respuesta óptica se observa un rápido y eficiente encendido de la fluorescencia para el caso de glutathion y un parcial encendido para homocisteína y cisteína. Adicionalmente se probaron el resto de aminoácidos y en ninguna caso se obtuvo un considerable efecto excepto en histidina que enciende la fluorescencia en 10 %.



Conclusiones

Esquema 5 Perfiles de emisión del reconocimiento molecular de biotioles.

Un nuevo sistema fluorescente y funcional en agua para detectar biotioles con selectividad a glutathion fue desarrollado usando fluoróforos orgánicos sintéticos derivados de piridin-2,6-dicarboxamidacon grupos quinolinio en combinación con sales de Cu(II). De acuerdo a experimentos espectroscópicos de emisión, UV-vis, RMN y EPR el mecanismo de detección es atribuido al desplazamiento del indicador fluorescente sintético por coordinación de los biotioles con el centro paramagnético de Cu(II), lo cual genera una fuerte y rápida emisión fluorescente reversible comparada con el fluoróforo sin cobre(II). El quimiosensor ensamblado tiene un límite de detección de 10 μM para glutathion.

Bibliografía

- McMahon BK, Gunnlaugsson T. Selective detection of the reduced form of glutathione (GSH) over the oxidized (GSSG) form using a combination of glutathione reductase and a Tb(III)-cyclen maleimide based lanthanide luminescent "Switch On" assay. *J Am Chem Soc.* 2012;134(26):10725–8.
- Liebert MA, Ghezzi P, Bonetto V, Fratelli M. Thiol – Disulfide Balance : From the Concept of Oxidative Stress to that of Redox Regulation HISTORICAL PERSPECTIVES : FROM OXIDATIVE STRESS TO REDOX REGULATION. 2005;7:964–72.
- Lushchak VI. Glutathione Homeostasis and Functions : Potential Targets for Medical Interventions. *J Amin acid.* 2012;2012:26.
- Wang Y, Zhang Z, Meng Q, He C, Zhang R, Duan C. A new ensemble approach based chemosensor for the reversible detection of bio-thiols and its application in live cell imaging. *J Lumin [Internet]. Elsevier;* 2016;175:122–8. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jlumin.2016.02.032>

INTERACCIONES SUPRAMOLECULARES EN DERIVADOS DE ORO(I) CON POLIFLUOROTIOLATOS

Luis A. Turcio García, Marcos Flores Álamo, L. Guillermo Moreno Alcántar y Hugo Torrens Miquel

Facultad de Química, UNAM, Cd. Universitaria, 04510 México D.F. torrens@unam.mx

RESUMEN

En este trabajo se describen las interacciones supramoleculares de los compuestos de oro(I) con trifenilfosfina y polifluorotioltos, con fórmula $[Au(SR_F)(PPh_3)]$ donde $R_F = C_6F_5$ **1**, C_6HF_4-4 **2**, $C_6H_3F_2-2,4$ **3**, $C_6H_3F_2-3,5$ **4**, $C_6H_3F_2-3,4$ **5**, C_6H_4F-2 **6**, C_6H_4F-3 **7**, $C_6H_3F_2-4$ **8**, CF_3 **9** y CH_2CF_3 **10**. El análisis de las estructuras cristalinas de los compuestos muestra que algunos de éstos se presentan interacciones supramoleculares, tales como interacción aurofílica, interacciones de tipo π y puente de hidrógeno.

INTRODUCCIÓN

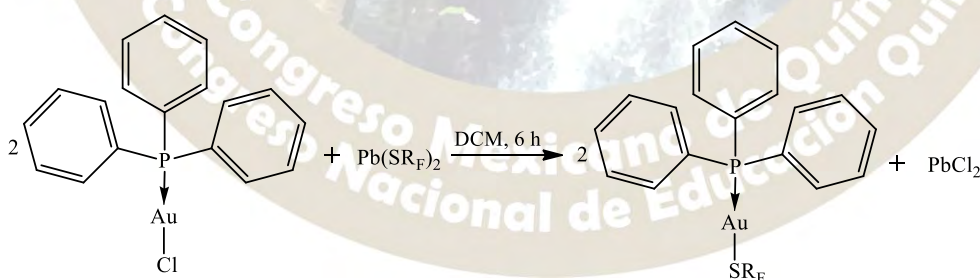
Los fluorotioltos son ligantes de mucha importancia ya que dependiendo de la basicidad de éste, se ven afectadas las propiedades electrónicas y fotofísicas de los compuestos a los que se encuentra coordinado. Los compuestos fluorados son de interés debido a las características intrínsecas del flúor, la influencia que desempeña sobre la estructura molecular y sobre las propiedades fotofísicas de la molécula.[1]

Se han estudiado bastantes complejos de oro(I) con trifenilfosfina y varios tipos de bencentioltos con grupos amina, amida y ácido carboxílico, para así poder observar la competencia que ocurre entre los puentes de hidrógeno y la interacción aurofílica.[2] Pero no hay demasiada información sobre tioltos fluorados donde haya un estudio de esta competencia entre ambas interacciones.

El análisis estructural en estado sólido de los compuestos permite determinar la influencia de los fluorotioltos y cómo es que su estructura permite favorecer o desfavorecer la interacción aurofílica ($Au \cdots Au$) ya mencionada. Esta interacción aurofílica es observada por datos cristalográficos, y se presenta cuando la distancia entre los dos centros metálicos es menor a la suma de radios de van der Waals, en una longitud aproximada de 3.0 Å.[3] Los tioltos permiten favorecer, además de la interacción aurofílica, otros tipos de interacciones supramoleculares como son interacciones de tipo π . [4]

En este contexto se sintetizaron y caracterizaron, tanto en estado sólido como en disolución, diez nuevos compuestos de oro(I) utilizando como ligantes trifenilfosfina y fluorotioltos, éstos últimos con diversas cantidades y posiciones de átomos de flúor en el anillo o cadena alifática. El estudio por difracción de rayos X permitió determinar las interacciones supramoleculares que se presentan por las modificaciones estructurales en el tiolato.

EXPOSICIÓN



Esquema 1. Reacción para la obtención de compuestos de oro(I).

Se preparó una disolución de $[AuCl(PPh_3)]$ (200 mg) en 20 mL de diclorometano (DCM) a temperatura ambiente. A esta disolución fue agregada una cantidad equimolar del correspondiente tiolato de plomo, y la mezcla de reacción se mantuvo bajo agitación durante 6 horas. Posteriormente, se filtró la mezcla de reacción bajo zeolita para remover el $PbCl_2$ que precipitó. Después de esto se evaporó el disolvente de la disolución obtenida a presión reducida hasta un volumen aproximado de 2 mL; posteriormente fue agregado un exceso de hexano, provocando la aparición de un precipitado, que varía en color desde el amarillo claro hasta blanco. Éste se filtró al vacío y se le realizaron lavados con hexano frío.

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Los compuestos sintetizados pueden clasificarse en grupos dependiendo de las interacciones supramoleculares presentes en sus estructuras cristalinas. Para ello se clasifican en tres grupos, en el primero de ellos presentan interacciones de apilamiento π ($\pi \cdots \pi$), en el segundo grupo se encuentran los compuestos que presentan interacción aurofílica ($\text{Au} \cdots \text{Au}$), y en un tercer grupo se tienen aquellos que presentan puentes de hidrógeno ($\text{H} \cdots \text{F}$) e interacciones π ($\text{H} \cdots \pi$).

-Primer grupo: Interacciones de apilamiento π .

En este grupo se tiene a los compuestos 1 y 2. Las moléculas de estos compuestos se encuentran apiladas unas sobre otras en el cristal a través de interacciones de apilamientos π . Estas moléculas presentan la similitud de que el tiolato es un anillo con muchos átomos de flúor, lo que conlleva a un arreglo estructural idéntico. El anillo fenilo fluorado del tiolato y el anillo fenilo de la fosfina de la molécula vecina muestra un contacto con desplazamiento paralelo. Una interacción cuadrupolar intermolecular puede existir, resultando en la formación de un dímero pseudocíclico. La interacción $\pi \cdots \pi$ basada en los anillos fenilos fluorados muestra también una fuerte alineación con las interacciones cuadrupolares. Las interacciones $\pi \cdots \pi$ a través de los anillos fenilos muestra una estructura de desplazamiento paralelo, cuya distancia es mucho mayor a las otras dos interacciones $\pi \cdots \pi$ donde se ve involucrado el anillo fluorado. Esto se debe a que la repulsión entre las nubes electrónicas impide un mayor acercamiento. Figura 1.



Figura 1. Interacciones de apilamiento π (izquierda) y dímero pseudocíclico (derecha) del compuesto 1.

-Segundo grupo: Interacción aurofílica ($\text{Au} \cdots \text{Au}$).

En este segundo grupo se tienen a los compuestos 3, 5, 6 y 8; y estos presentan la similitud de que todos ellos muestran la interacción aurofílica, formando dímeros. La distancia entre los átomos de oro son de 3.0787, 3.1010, 3.1020 y 3.1141 Å, respectivamente. Esta distancia resulta ser muy cercana a la esperada de 3.0 Å. Es importante mencionarse que los compuestos 3 y 6 resultan ser dímeros simétricos; ya que sus ángulos y distancias de enlaces son similares en ambas moléculas. En caso contrario, los compuestos 5 y 8 resultan ser dímeros asimétricos, al ser los ángulos y distancias de enlaces diferentes entre ambas moléculas que lo conforman.

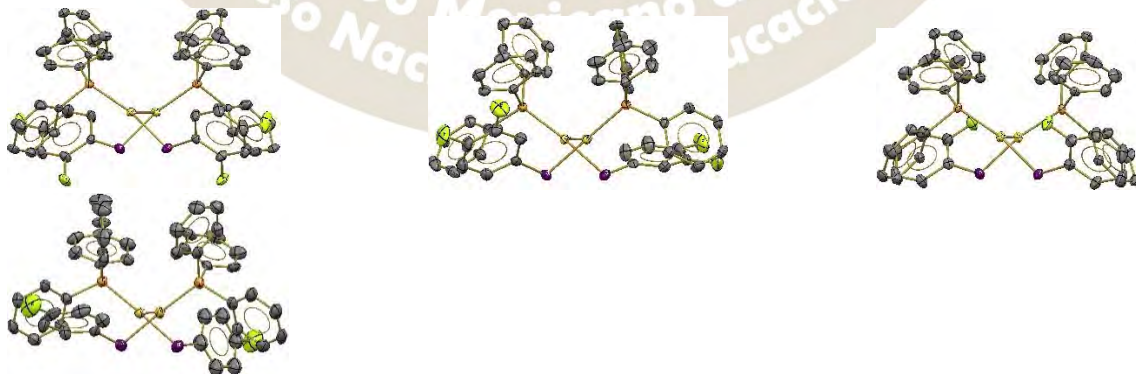


Figura 2. Interacciones aurofílicas en los compuestos 3, 5, 6 y 8 (de izquierda a derecha).

-Tercer grupo: Puente de hidrógeno ($\text{H} \cdots \text{F}$) e interacciones π ($\text{H} \cdots \pi$).

USO DE α -CICLODEXTRINA EN LA SÍNTESIS SELECTIVA DE 1,2,3-TRIAZOLES CATALIZADA POR UN HIDRÓXIDO DOBLE LAMINAR CALCINADO (HDLc) CU/AL

Fernando López Oscar¹, Vergara Arenas Blanca Ivonne¹, Morales Serna José Antonio¹, Lara Victor Hugo¹, Lomas Romero Leticia^{1*}, Negrón Silva Guillermo Enrique.²

¹ Universidad Autónoma Metropolitana, Departamento de Química, San Rafael Atlixco No.186, Iztapalapa, Ciudad de México, C.P. 09340, México.

² Universidad Autónoma Metropolitana, Departamento de Ciencias Básicas. Av. San Pablo No. 180, Azcapotzalco, Ciudad de México. C.P. 02200. México.

* Autor para correspondencia: llr@xanum.uam.mx

Resumen

En este trabajo se describen los resultados obtenidos del estudio de la selectividad de un sistema catalítico heterogéneo al actuar en presencia de interacciones supramoleculares, las cuales rigen la selectividad del proceso. El estudio se enfoca a una reacción de ciclo adición tipo Huisgen, de alquinos con distintas polaridades y azida de sodio catalizada por un hidróxido doble laminar calcinado (HDLc) Cu/Al, en presencia de α -ciclodextrina.

Introducción

Las ciclodextrinas son oligosacáridos cíclicos formados por 6 (α), 7 (β) u 8 (γ) unidades de α -D-[1,4] glucosa, que dan lugar a una estructura molecular toroidal, rígida con una cavidad interior de volumen específico. (Figura 1)

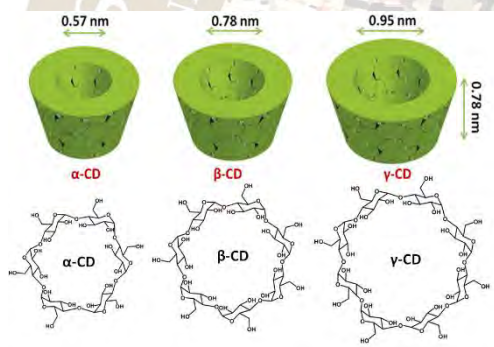


Figura 1. α , β , γ Ciclodextrinas.

La cavidad interior de las ciclodextrinas tiene una polaridad neutra, por lo que estos compuestos son capaces de albergar moléculas hidrófobas o hidrofílicas más pequeñas para formar complejos “anfitrión-huésped”, en los que la molécula huésped queda encapsulada por la ciclodextrina. En consecuencia, moléculas insolubles en agua pueden llegar a ser completamente solubles mediante un tratamiento con disoluciones acuosas de ciclodextrina y viceversa en disolvente poco polar, sin que se produzca modificación química alguna en la molécula huésped, ya que no se origina ningún enlace covalente durante la interacción entre la ciclodextrina y la molécula insoluble en el disolvente.

La reacción en la cual se estudiaron estos efectos, fue una reacción de ciclo adición tipo Huisgen, que fue catalizada por un hidróxido doble laminar calcinado (HDLc) Cu/Al.

Las hidrotalcitas se describen, como un conjunto natural de láminas formadas por hidróxidos de magnesio y aluminio, en cuyo espacio interlaminar existen aniones y moléculas de agua (Lewin et al., 2001). Este tipo de arcillas, pueden sintetizarse y reciben el nombre de hidróxidos dobles laminares (HDLs), (Negrón et al., 2000).

En ambos casos, naturales o sintéticas, su fórmula general es: $[M(II)^{1-x}M(III)^x(OH)_2](A^{n-})_{n/x} \cdot mH_2O$, donde $M(II) = Mg^{2+}, Zn^{2+}, Ni^{2+}$ etc., y $M(III) = Al^{3+}, Fe^{3+}, Ga^{3+}$, etc., $A = (CO_3)^{2-}, Cl^-, (NO_3)^{-1}, (SO_4)^{2-}$, etc., (Figura 2)

2016
Pachuca, Hidalgo

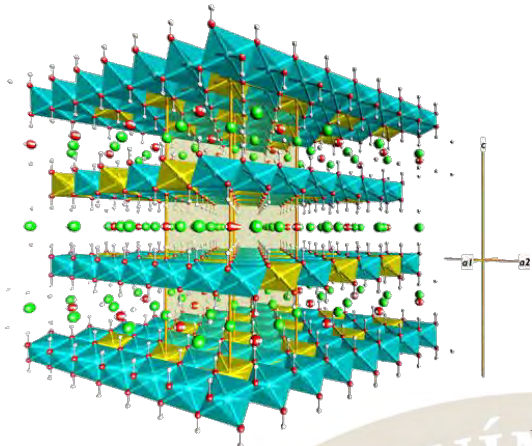


Figura 2. Hidróxido doble laminar.

Metodología

Síntesis de la HDLc Cu/Al

Se preparó una solución de 11.6g de nitrato de cobre ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$) y 9.37g de nitrato de aluminio ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) disueltos en 90mL de agua desionizada, a esta solución se agregaron 100mL de carbonato de sodio 0.5M. El gel verde obtenido se mantuvo en calentamiento a 80°C durante 2 horas. Posteriormente el material se lavó 5 veces con agua desionizada y se secó en una estufa a 120°C durante 18 horas. El sólido obtenido fue calcinado a 540°C por 6 horas.

Reacción de competición en la síntesis de 1,2,3-triazoles

En un tubo de microondas provisto de una barra magnética se colocó el monopropano de timina (50mg, 0.6mmol), fenilacetileno (0.03ml, 0.6mmol), α -ciclodextrina (279.4mg, 0.6mmol) en una mezcla de etanol-agua (1.5mL, 2:1 v/v), esta mezcla se agitó a 80°C durante 2 horas. Posteriormente se agregó la azida de sodio (26 mg, 0.6 mmol), cloruro de 4-fluorobencil (0.03ml, 0.6 mmol), HDLc Cu/Al (10 mg) y el ascorbato de sodio (10mg). El tubo de reacción se calentó a 80°C durante 24 horas y una vez enfriado, el material se recuperó por filtración lavando CH_2Cl_2 (5mL). La fase orgánica se secó con Na_2SO_4 anhidro. El crudo de reacción se concentró en el rotavapor. Los productos se purificaron por cromatografía de columna.

Resultados y discusión

Caracterización de HDLc Cu/Al

El hidróxido doble laminar Cu/Al calcinado se caracterizó por difracción de rayos X. En la Figura 3 se muestra el difractograma del HDLc Cu/Al calcinado, observándose los planos (1 1 0), (1 1 1), (2 0 2), (0 2 2), (1 1 3), (3 1 1), y (2 2 0) característicos del CuO .

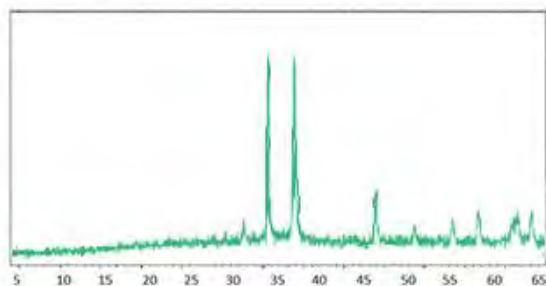
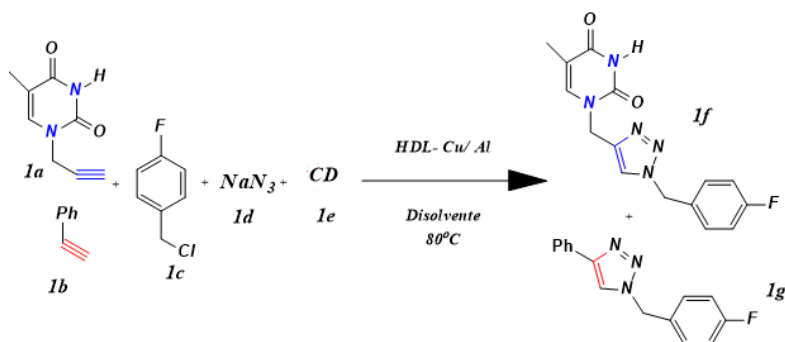


Figura 3. HDL/Cu-Al calcinado. *Reacción de competición en la síntesis de 1,2,3-triazoles*

Tabla 1. Variación de disolvente y método de calentamiento. ^a



Disolvente	Calentamiento	Rendimiento ^b (%)	
		1f	1g
EtOH-H ₂ O	Convencional	55	15
Tolueno	Convencional	5	40

^a Condiciones: **1a** (0.6 mmol), **1b** (1.2 mmol), cloruro de 4-fluorobencil **1c** (0.6mmol), azida de sodio **1d** (1.2 mmol), α -ciclodextrina **1e** (0.7mmol) HDLc Cu/Al (50 mg), ascorbato de sodio (50 mg) y H₂O-EtO H(1-2). ^b Rendimientos obtenidos después de purificar por cromatografía en columna.

En la tabla 1, se muestran los ensayos que se realizaron para llevar a cabo la reacción, en presencia de diferentes disolventes. En el ensayo 1 se llevó a cabo la reacción utilizando una mezcla de agua-etanol como disolvente, se obtuvo 55% de rendimiento del compuesto **1f**, y 15% de rendimiento del compuesto **1g**, se puede observar que al llevar a cabo la reacción en un medio polar la reacción se vuelve selectiva al obtener mayor rendimiento con el alquino **1^a**. Cuando se lleva a cabo la reacción en un medio no polar, se observa que los rendimientos de los compuestos de interés se invierten al obtenerse 5% de **1f** y 40% de **1g**, con un rendimiento total menor.

Conclusiones

Se logró demostrar, que un proceso catalítico heterogéneo puede ser selectivo, si se consideran posibles interacciones supramoleculares en el seno de la reacción. En este trabajo, el curso y la selectividad de una cicloaddición para obtener 1,2,3-triazoles fue determinada por la presencia de una ciclodextrina y la polaridad del disolvente que se utilizó durante el proceso.

Referencias

- Alvarez M.G., Chimentão R. J., Figueras F., Medina F. (2012) Tunable basic and textural properties of hydrotalcite derived materials for transesterification of glycerol, *Appl. Clay Sci.*, 58: 16-24.
- Ambrogi V., Fardella G., Grandolini G., Nocchetti M., Perioli L. (2003). Effect of hydrotalcite-like compounds on the aqueous solubility of some poorly water-soluble drugs, *Journal Of Pharmaceutical Sciences*, 92: 1407-1418.
- Cruz G. D. Y., González O. R., Angeles B. D., Negrón S. G. E., Santillan R. (2013). The activity of Mg/Al reconstructed Hydrotalcites in the Microwave-Assisted Synthesis of 2-Mercaptobenzimidazole and its
- Negrón G., Soto L., Guerra A., Lomas L., Méndez J. (2000). Preparación de hidrotalcitas mediante radiación de microondas. Evaluación de la actividad catalítica, *Revista de la Sociedad Química de México*, 44: 251-256

DESARROLLO DE QUIMIOSENSORES FUNCIONALES PARA ESPECIES ANIÓNICAS Y CATIONICAS BASADOS EN DERIVADOS DE BISQUINOLINIO. SÍNTESIS Y ESTUDIOS ESPECTROSCÓPICOS.

Cynthia Laura Hernández Juárez¹, Alejandro Dorazco González²

¹Centro Conjunto de Investigación en Química Sustentable UAEM-UNAM, Toluca de Lerdo, México; ²Universidad Nacional Autónoma de México, Instituto de Química, Circuito Exterior s/n, Ciudad Universitaria. Delegación Coyoacán. C.P. 04510, Ciudad de México. cinty.hdezj@gmail.com

Resumen

Dos nuevos compuestos orgánicos fluorescentes dicatiónicos derivados de bisquinolinio fueron sintetizados (1 y 2), caracterizados y estudiados como quimiosensores funcionales para el reconocimiento de iones metálicos y aniones inorgánicos en medio acuoso (pH 6.5). Ambos mostraron una mayor selectividad por el ion Cu^{2+} ($\log K_{1,\text{Cu}} = 5.05$ y $\log K_{2,\text{Cu}} = 4.69$) y por el anión pirofosfato ($K_{1,\text{Pi}} = 450 \text{ M}^{-1}$ y $K_{2,\text{Pi}} = 600 \text{ M}^{-1}$). Los complejos de cobre(II) de los fluoróforos 1 y 2 se estudiaron como quimiosensores ensamblados para la detección de etilendiamina con un límite de detección de $10 \mu\text{M}$.

Introducción

Una vertiente importante y de actual desarrollo dentro de la química supramolecular es el reconocimiento molecular (Química “Huésped-Anfitrión”), la cual es la base de la química supramolecular debido a que la construcción de cualquier sistema supramolecular involucra una combinación molecular selectiva. El reconocimiento molecular es el fenómeno mediante el cual una especie química es reconocida e identificada (huésped) selectivamente por un receptor adecuado (anfitrión)^[1]. De esta manera surge el interés de crear sistemas huésped-anfitrión para la detección y/o captura de especies específicas, desarrollando así moléculas de origen abiótico que indiquen la presencia de materia o energía por medio de una señal medible en tiempo real, llamadas quimiosensores.^[2]

El desarrollo de sensores cromogénicos o fluorescentes para la detección y captura de aniones inorgánicos y de interés biológico permite entender y generar conocimiento de frontera enfocado en la asociación intermolecular, además de desarrollar nuevas tecnologías químicas analíticas para la detección, captura e identificación de especies químicas por cambios en las propiedades fotofísicas de los receptores artificiales, las cuales pueden ser medidas por técnicas espectroscópicas accesibles como UV-vis y emisión de fluorescencia. Los métodos de fluorescencia han llegado a ser populares en química ambiental, medicina y biología por ser menos caros que otras técnicas, de fácil operación, altamente sensibles y por tratarse usualmente de técnicas no destructivas.^[3]

Dentro de este contexto el presente trabajo tuvo como objetivo el desarrollo de dos quimiosensores fluorescentes dicatiónicos (Figura 1) basados en derivados de bisquinolinio, los cuales fueran funcionales en medio acuoso a pH cercano al fisiológico y que compitieran en selectividad con receptores reportados hasta el momento. Realizando para ello síntesis y caracterización de los receptores, así como estudios de reconocimiento molecular para especies cationicas y aniónicas.

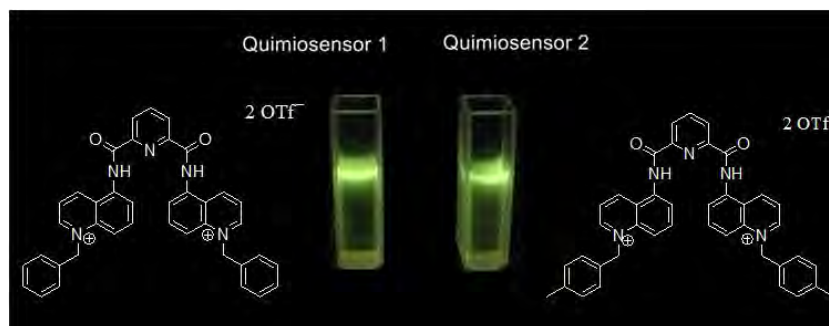


Figura 5. Estructura química y soluciones stock 0.5 mM de los quimiosensores 1 y 2 en metanol bajo lámpara UV.

Desarrollo experimental

La ruta de síntesis del quimiosensor 1 se muestra en la figura 2, se realizó lo mismo con el segundo usando como sustituyente bromuro de 4-metilbencilo. Dichos compuestos se caracterizaron por IR, EM (ESI+) y RMN (^1H , ^{13}C , ^{19}F).

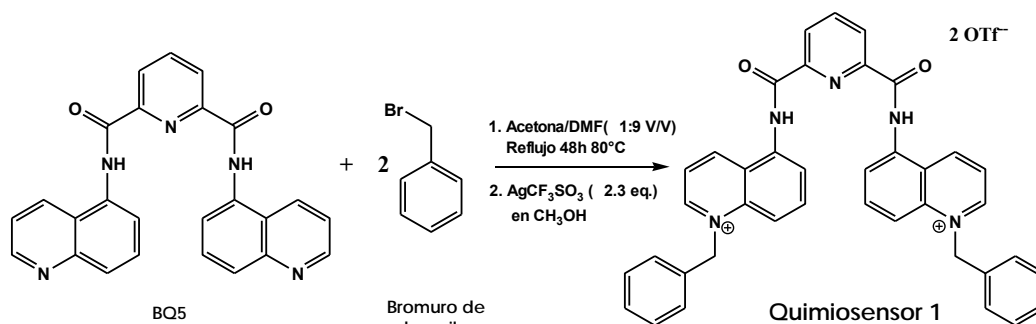


Figura 6. Ruta de síntesis del quimiosensor 1

Se determinaron los valores de las constantes de acidez de cada quimiosensor por medio de dos técnicas: perfiles de pH contra absorbancia y perfiles de pH contra emisión de fluorescencia, ambas en solución acuosa. Los estudios de reconocimiento molecular se realizaron a través de titulaciones espectrofotométrica y fluorométricas de soluciones tamponadas (pH= 6.5) de los quimiosensores con cada uno de los analitos a estudiar: en el caso de los estudios con metales se usaron sales de triflato o perclorato de Cu^{2+} , Co^{2+} , Zn^{2+} , $\text{V}=\text{O}^{2+}$, Cd^{2+} y Ni^{2+} y en los estudios para aniones se empleó Cl^- , Br^- , I^- , F^- , CN^- , H_2PO_4^- , $\text{H}_3\text{P}_2\text{O}_7^-$, H_2AsO_4^- , SO_4^{2-} y AcO^- . De igual manera ambos se estudiaron como quimiosensores ensamblados para la detección fluorescente de la amina bidentada etilendiamina (N,N) en concentraciones micro-molares en agua por un análisis de desplazamiento de fluoróforo.

Resultados

Los valores de pK_a determinados experimentalmente por fluorescencia para la desprotonación de los dos grupos amida fueron similares para ambos compuestos y calculados en el orden de $pK_{a1} = 6.8$ y $pK_{a2} = 10.10$.

Pruebas con cationes metálicos. La adición de iones metálicos divalentes (Cu^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} , Co^{2+} , VO^{2+}) a soluciones acuosas de **1** y **2** amortiguadas a pH = 6.5 modifican modestamente el espectro UV-vis, excepto para la adición del ion Cu^{2+} donde se modificó drásticamente los espectros de absorción con aparición de puntos isobásticos indicando la posible formación del complejo quimiosensor-cobre(II). Adición de 1.0 eq. de triflato de cobre(II) a soluciones acuosas de **1** y **2** extingue por completo su emisión verde fluorescente ($\lambda_{em} = 525$ nm para ambos compuestos). Las constantes de asociación de los complejos **1**-Cu y **2**-Cu para un modelo 1:1 determinadas por datos experimentales de UV-Vis son $\log K_{ass\ 1-Cu} = 5.05$ y $\log K_{ass\ 2-Cu} = 4.69$, los cuales muestran una fuerte afinidad y selectividad de este ion metálico por los sensores sobre el resto de los cationes estudiados. Estas constantes de asociación son incluso mayores a las de otros receptores selectivos para cobre reportados hasta la fecha^[4].

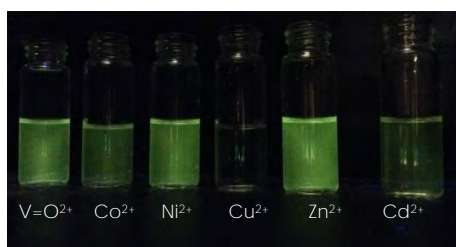
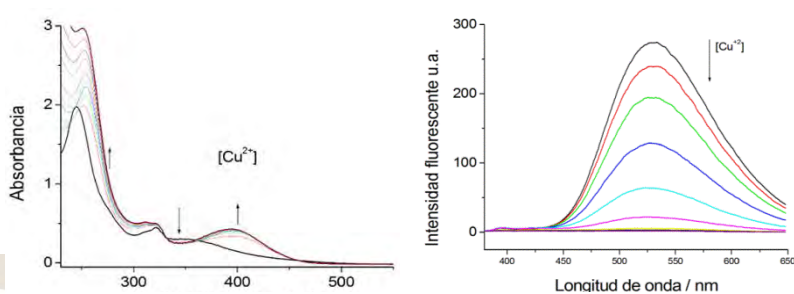


Figura 7. Soluciones resultantes de las titulaciones del quimiosensor 1 con metales bajo lámpara UV


 Figura 8. Espectros de absorción (izquierda) y emisión (derecha) de la titulación del quimiosensor 1 con Cu^{2+}

Pruebas con aniones. La adición de pirofosfato extingue la fluorescencia de **1** y **2** en medios acuosos a pH= 6.5, como resultado de la formación de los complejos a través de enlaces de hidrógeno con los grupos amida acidificados y probable agregación inducida por el anión, en contraste, el resto de los aniones estudiados no modifica el espectro de emisión excepto el anión fosfato dibásico pero aún el efecto es modesto comparado con pirofosfato. La extinción de la emisión verde de los quimiosensores **1** y **2** por la presencia de aniones en concentraciones milimolares puede ser atribuido a un mecanismo de transferencia foto-electrónica inducida (PET) por la combinación de un apagamiento estático y dinámico. Las constantes de Stern-Volmer y de asociación determinadas por titulaciones por fluorescencia de **1** y **2** con pirofosfato ($\text{Pi} =$ pirofosfato; $K_{SV\ 1-Pi} = 275\ \text{M}^{-1}$, $K_{ass\ 1-Pi} = 450\ \text{M}^{-1}$, $K_{SV\ 2-Pi} = 220\ \text{M}^{-1}$ y $K_{ass\ 2-Pi} = 600\ \text{M}^{-1}$) muestran que

estos quimiosensores pueden ser usados para detectar y cuantificar este anión en un intervalo de concentración micro-molar en medio acuoso.

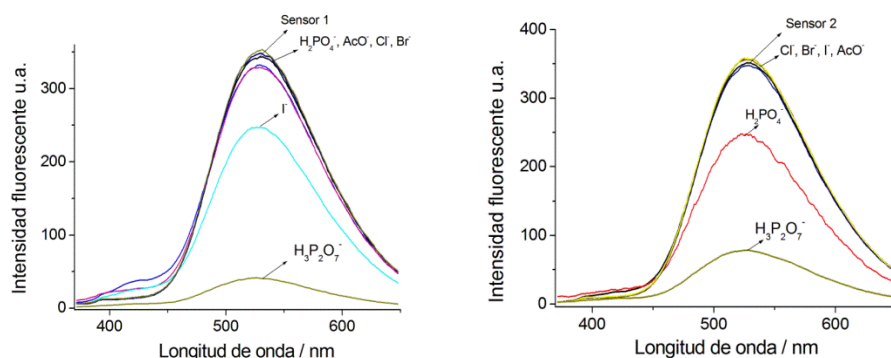


Figura 9. Variaciones de la emisión del quimiosensor 1 (izquierda) y 2 (derecha) (0,02mM) con 16 eq. de varios aniones (Sol. Acuosa 100 mM) en solución amortiguada 40 mM de MOPS MeOH/H₂O 8:2 a pH: 6.5.

Detección de etilendiamina por desplazamiento de fluoróforo. Los complejos de cobre(II) de los fluoróforos **1** y **2** se estudiaron como quimiosensores ensamblados para la detección fluorescente de la amina bidentada etilendiamina (N,N) en concentraciones micro-molares en agua por un análisis de desplazamiento de fluoróforo, donde el complejo de cobre no posee emisión pero en presencia de concentraciones estequiométricas de la amina la emisión del fluoróforo **1** y **2** se encienden como resultado de la captura del apagador Cu(II) por la amina bidentada formando el complejo [Cu(N,N)₂]²⁺ y la liberación del fluoróforo. El límite de detección para la etilendiamina fue determinado en 10 μM.

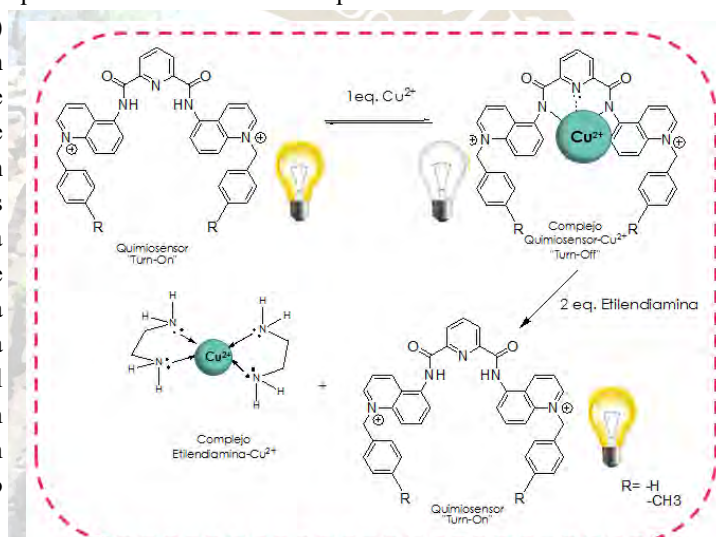


Figura 10. Propuesta de las asociaciones resultantes en la detección de etilendiamina

Conclusiones

Los compuestos dicatiónicos derivados de bisquinolinio sintetizados pueden ser usados como quimiosensores fluorescentes para la detección y cuantificación del ion cobre(II) en soluciones acuosas (MOPS pH 6.5) basada en la extinción de la emisión, la cual se debe a la posible formación de un complejo quimiosensor-Cu. El estudio de reconocimiento molecular de aniones inorgánicos y acetato mostró una extinción de la fluorescencia y mayor selectividad hacia pirofosfato de sodio (μM). Así mismo estos quimiosensores pueden funcionar como sensores ensamblados (quimiosensor-Cu) para la detección de etilendiamina en medio acuoso en donde el límite de detección fue determinado en 10 μM apreciando una reversibilidad casi total del sistema, dichos resultados abren camino a la utilización estos receptores para la detección de otras especies aprovechando el efecto que el cobre tiene sobre los compuestos sintetizados.

Bibliografía

[1] Claramunt, R., Farrán, M. A., López, C., Pérez, M. & Santa María, D. (2013). Química Bioinorgánica y Productos Naturales. España: UNED.
 [2] Czarnik, A.W. (1993). Supramolecular Chemistry, Fluorescence and Sensing. Fluorescence Chemosensors for Ion and Molecule Recognition. ACS Symposium Series; American Chemical Society
 [3]Sahana, A., Banerjee, A., Lahar, S., Panja, S., Kanti, S., Sanmartín, J. & Das, D. (2013). Fluorescence sensing of arsenate at nanomolar level in a greener way: naphthalene based probe for living cell imaging. Chem. Commun. 49, 7231-7233.
 [4]Xu, Z., Yoon, J. & Spring, D. (2010). A selective and ratiometric Cu²⁺ fluorescent probe based on naphthalimide excimer-monomer switching. Chem. Commun., 46, 2563-2565.

DETERMINACIÓN DE LAS CONSTANTES DE FORMACIÓN DE LOS COMPLEJOS DE INCLUSIÓN DE PIROXICAM CON B-CICLODEXTRINA POR ESPECTROSCOPIA UV Y ESPECTROFLUOROMETRÍA

Miguel Ángel Martínez Cruz, Alberto Rojas Hernández*, María Teresa Ramírez-Silva.

Universidad Autónoma Metropolitana Iztapalapa, Departamento de Química, Área de Química Analítica.
Av. San Rafael Atlixco #186, Col. Vicentina, México, D.F., C.P. 09340.

*E-mail: suemi918@xanum.uam.mx

El trabajo aquí presentado se desarrolla sobre un antiinflamatorio no esterooidal, de la familia de los oxicams, denominado piroxicam, que es utilizado para el tratamiento de enfermedades reumáticas e inflamación. La formación de complejos de inclusión entre el piroxicam y la β -ciclodextrina fue estudiada por dos métodos: espectroscopia UV y fluorescencia. Se obtuvieron las constantes de formación globales con la ayuda de programa SQUAD de dos complejos con estequiometría 1:1 y 1:2 entre Piroxicam y β -ciclodextrina, respectivamente. Se trabajó a dos valores de pH 3.137 y 6.374.

Introducción

El Piroxicam (PX), Fig. 1 es un fármaco antiinflamatorio no esterooidal del grupo de los oxicams el cual es indicado para el tratamiento del alivio sintomático de artrosis, artritis reumatoide y espondilitis anquilosante [1], también posee propiedades analgésicas y antipiréticas [2]. Los fármacos del grupo de antiinflamatorios no esteroideos son un grupo heterogéneo de estructuras hidrofóbicas con grupos funcionales hidrofílicos, los cuales llegan a presentar baja estabilidad y solubilidad, de aquí el interés por el estudio de estos fármacos. Las ciclodextrinas (Fig.2) permiten la formación de complejos de inclusión, debido a que estas moléculas son oligosacáridos cíclicos con un número de moléculas de glucosa de 6, 7 y 8, correspondiendo α , β y γ ciclodextrina[3]. A pesar de su alta solubilidad en agua, la cavidad interna de las ciclodextrinas es poco polar y estos compuestos son capaces de producir complejos anfitrión-huésped mediante la inclusión de moléculas hidrófobas[4]. Las características precisas de las ciclodextrinas, hace a estas moléculas excelentes para la formación de complejos de inclusión, en específico con la molécula de PX.

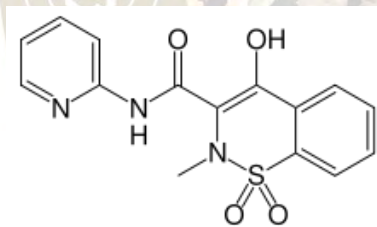


Figura 1. Molécula de Piroxicam.

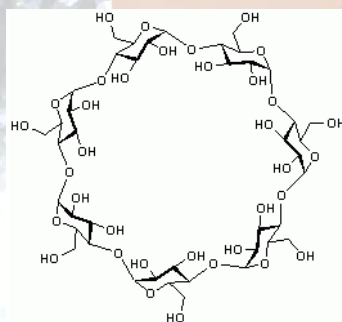


Figura 2. Fórmula estructural de la β -ciclodextrina, que tiene 7 moléculas de glucosa.

Experimentación

La solución acuosa de Piroxicam fue preparada a partir del reactivo grado Sigma Aldrich, se trabajó con una solución de β -CD (Sigma Aldrich, Pureza $\geq 95\%$). Para ajustar el pH se utilizó NaOH 1N (J.T. Baker) y HCl 1N (J.T. Baker). Todas las soluciones fueron preparadas usando agua desionizada. El desionizador utilizado fue Milli-Q (Millipore) con resistividad de 18.7 M Ω cm. El potenciómetro y el electrodo de vidrio pH 0-14 (HACH).

Los datos obtenidos, por espectroscopia UV/vis en un espectrofotómetro de absorción Perkin Elmer Lambda 950 y por fluorescencia en un espectrofotómetro de fluorescencia Perkin Elmer LS55, fueron tratados con Análisis de Componentes Principales (PCA por sus siglas en inglés) con el programa DATAN[5], o ajustados con el programa computacional SQUAD[6] (Stability QUotients from Absorbance Data), para la obtención de las constantes de formación globales de complejos de inclusión del piroxicam

con la β -ciclodextrina. Se utilizó una celda de cuarzo de 1 cm de longitud de paso óptico. El slit de excitación y emisión trabajado en fluorescencia fue de 10 nm con un voltaje en la lámpara de 775V.

Resultados y discusión

Para la formación de complejos de inclusión entre piroxicam y β -ciclodextrina se estudió por dos métodos: espectroscopia UV-Vis y fluorescencia. En la figura 3 se muestra los espectros de absorción experimentales del piroxicam a pH 3.137 donde predomina la especie HPX con diferentes concentraciones de β -CD.

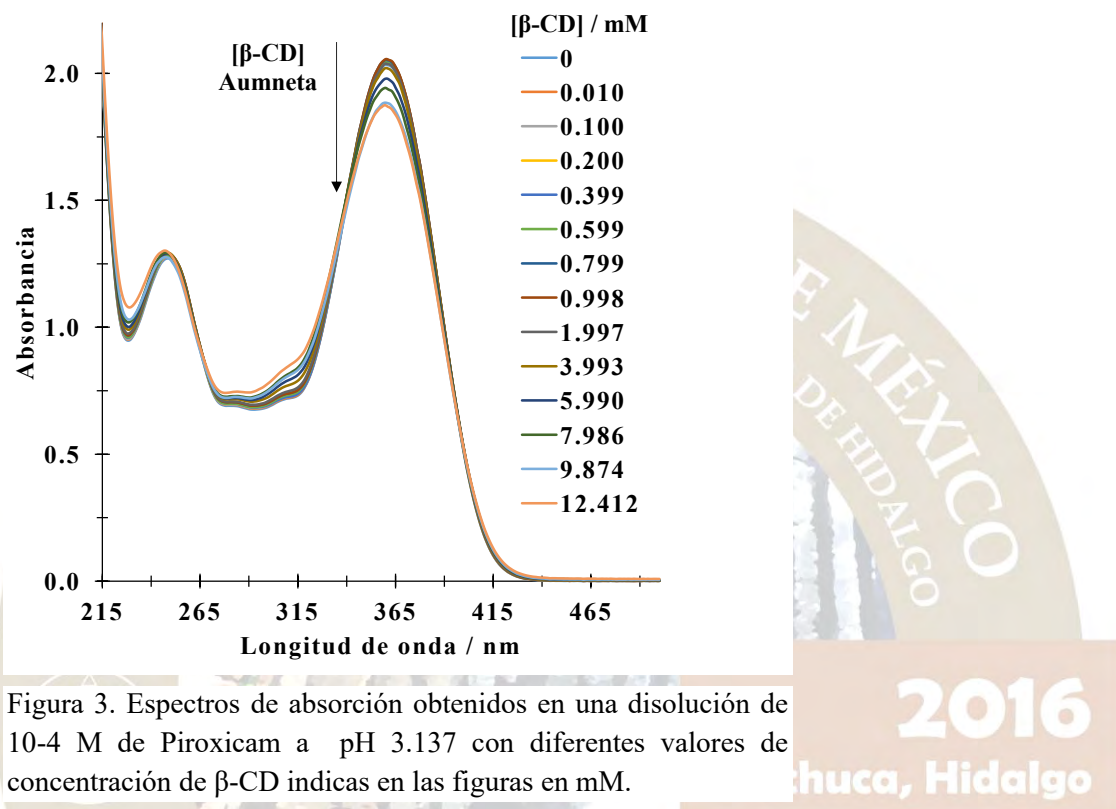


Figura 3. Espectros de absorción obtenidos en una disolución de 10^{-4} M de Piroxicam a pH 3.137 con diferentes valores de concentración de β -CD indicas en las figuras en mM.

en la figura 3, los espectros presentan un máximo de absorción en 360 nm. Se puede apreciar un efecto hipocrómico en el máximo de absorción conforme aumenta la concentración de β -CD, este efecto se asocia a la disolución de HPX en la solución. Se observa la presencia de un punto isobéptico en 340 nm y otro en 380 nm. Todo esto indican la formación de complejos del piroxicam con la β -ciclodextrina.

Para los dos métodos ya mencionados se estudió a pHs 3.137 y 6.374, obteniendo los espectros de adsorción y espectros de emisión, respectivamente, los cuales fueron estudiados para la formación de complejos del piroxicam con la β -ciclodextrina.

Cálculo de constantes de equilibrio

Una manera de predecir cuántas especies absorben en un sistema es mediante el algoritmo conocido como análisis de componentes principales. Para esto se utilizó el programa computacional DATAN. Para la formación de Piroxicam con β -CD se obtienen 3, o hasta 4 especies que absorben diferente en el sistema. Con la información de PCA se proponen diferentes juegos equilibrios para ser refinados con SQUAD, el cual se alimenta con los espectros de absorción experimentales, la concentración de Piroxicam, la concentración de β -CD y diferentes propuestas de equilibrio. Del programa SQUAD se obtiene el valor para la constante de formación global (Log β) para los equilibrio propuestos, los cuales se muestran en la tabla 1 para los dos métodos.

Tabla 1. Constantes de formación global para las especies de Piroxicam con β -CD obtenidas con el programa SQUAD a partir de espectroscopia UV-Visible y espectrofluorometría.

pH	Equilibrios	Log β	
		UV-Visible*	Fluorescencia

3.137	$\text{HPX} + \beta\text{-CD} \leftrightarrow \text{HPX}(\beta\text{-CD})$	2.891 ± 0.080	2.29 ± 0.13
	$\text{HPX} + 2\beta\text{-CD} \leftrightarrow \text{HPX}(\beta\text{-CD})_2$	3.945 ± 0.075	3.945 (fija)
6.374	$\text{PX}^- + \beta\text{-CD} \leftrightarrow \text{PX}(\beta\text{-CD})^-$	3.322 ± 0.071	3.156 ± 0.073
	$\text{PX}^- + 2\beta\text{-CD} \leftrightarrow \text{PX}(\beta\text{-CD})_2^-$	4.027 ± 0.082	4.027 (fija)

* Desviación estándar del ajuste por espectrofotometría: $SD_{\text{ácido}} = 0.0064$, $SD_{\text{básico}} = 0.0035$.

** Desviación estándar del ajuste por fluorescencia: $SD_{\text{ácido}} = 4.4$, $SD_{\text{básico}} = 0.50$.

Conclusiones

Los resultados han demostrado la formación de complejos de inclusión para las especies HPX y PX^- con $\beta\text{-CD}$ de estequiometría 1:1 y 1:2 por medio de dos técnicas experimentales, espectroscopia UV-Vis y fluorescencia, obteniendo las constantes de formación globales con el programa SQUAD.

Referencias

[1] Piroxicam

< <http://www.vademecum.es/principios-activos-piroxicam-m01ac01> > (12/Mayo/2016)

[2] Piroxicam

< <http://www.iqb.es/cbasicas/farma/farma04/p034.htm> > (12/Mayo/2016)

[3] Szejtli József. *Cyclodextrin Technology*. Hungary: Chinoin Pharmaceutical-Chemical Works, 1988.

[4] G. Martínez, M. A. Gómez. *Revista Iberoamericana de Polimeros* 8(4), 2007.

[5] DATAN 5.0 Software. Release 5.0.6.167 MultiD Analyses AB.

<http://multid.se/datan.php>

[6] D. J. Leggett. *Computational Methods for the Determination of Formation Constants*, Plenum Press, New York (1985).



QUÍMICA SUSTENTABLE / VERDE(QSUS)

REACCIÓN DEL 9-VINILCARBAZOL (VK) EN PRESENCIA DEL 2,2,6,6-TETRAMETIL-1-PIPERIDINILOXI (TEMPO) MEDIANTE MICROONDAS

Patricia Vega Sánchez¹, Jessica Pérez Valdez¹, Ana Claudia Lara Ceniceros¹, Tirso Emanuel Flores Guía¹, José Bonilla Cruz²

¹Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Autónoma de Coahuila, Blvd. V. Carranza s/n. Col. República Oriente, Saltillo, Coahuila, C.P. 25280. Tel: +52 (844) 4155392, Fax: +52 (844) 4159534, e-mail: patriciavega@uadec.edu.mx

²Centro de Investigación de Materiales Avanzados S.C. (CIMAV-Unidad Monterrey). Alianza Norte 202, Parque de Investigación e Innovación Tecnológica (PIIT), Autopista Monterrey-Aeropuerto Km 10, Apodaca, N.L C.P. 66628. Tel: (81)11560809, e-mail: jose.bonilla@cimav.edu.mx

Resumen

En este trabajo se estudió la reacción del 9-vinilcarbazol en presencia de 2,2,6,6-tetrametil-1-piperidiniloxi (TEMPO), empleando como tecnología emergente un reactor de microondas. Los productos obtenidos fueron caracterizados por Espectroscopia de Infrarrojo por Transformadas de Fourier de Reflectancia Atenuada (FTIR-ATR) observando la pérdida del enlace vinílico presente en la materia prima; y por Dispersión de Rayos X de Ángulo Amplio (WAXS) en el que de acuerdo al patrón de dispersión de rayos X obtenido se sugiere la obtención de polivinilcarbazol (PVK).

Introducción

Los compuestos a base de carbazol son atractivos como fotoconductores o materiales transportadores de carga ya que los grupos carbazolilo forman radicales catiónicos relativamente estables (huecos), presentan alta movilidad como transportadores de carga, alta estabilidad térmica y fotoquímica, además de que es una materia prima económica obtenida a partir de la destilación del alquitrán de hulla.¹

Los primeros artículos científicos sobre compuestos a base de carbazol se enfocaron principalmente en la síntesis de macromoléculas, principalmente del PVK.^{2,3}

El 9-vinilcarbazol es empleado como monómero en la producción de polivinilcarbazol (PVK), es un sólido con forma de escamas color marrón claro con un punto de fusión entre 60 y 65 °C.⁴

Los nitróxidos, son radicales libres estables N-O· con un electrón desapareado, deslocalizado, compartido entre los átomos de nitrógeno y oxígeno. La densidad electrónica también se puede deslocalizar en los sustituyentes, dependiendo cuales sean estos. Los sustituyentes pueden ser grupos alquilo primarios, secundarios o terciarios. Los más usados son: 2,2,6,6-tetrametil-1-piperidiniloxi (TEMPO), 4-hidroxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidina-1-oxilo (HidroxiTEMPO), 2,2,5-trimetil-4-fenil-3-azahexano-N-oxilo (TIPNO), 2,2,5,5-tetrametil-3-azahexano-N-oxilo (SG1 o DEPN).

Son empleados para el control de la distribución y longitud de cadena, esta vía de polimerización es conocida como polimerización radicalica mediada por nitroxidos (NMRP, por sus siglas en inglés).

El primer ejemplo de polimerización radicalica viviente fue reportado por Moad et al. a principios de los años 80's con la demostración del uso de los nitróxidos, tales como el TEMPO como atrapadores de radicales libres en la polimerización de monómero de estireno y metacrilato de metilo. Este proceso permitió un control limitado sobre el proceso de polimerización. Introdujeron mejoras en el proceso de obtención de resinas de poliestireno de distribución de pesos moleculares bajos, usando TEMPO con peróxido de benzoilo como iniciador a 130 °C. La técnica de polimerización radicalica controlada ofrece un crecimiento de las cadenas poliméricas a través del concepto de terminación reversible.⁵

En la Figura 1 se muestran las estructuras de las materias primas utilizadas en este trabajo, el 9-vinilcarbazol usado como fuente de carbazol y el nitróxido (TEMPO) como controlador de radicales libres.



Figura 1. Estructura del 9-vinilcarbazol y del 2,2,6,6-tetrametil-1-piperidiniloxi (TEMPO).

Exposición

Evaluar la factibilidad de la reacción del 9-vinilcarbazol (VK) en presencia del TEMPO empleando un reactor de microondas como tecnología emergente y así obtener resultados comparables con los métodos tradicionales descritos en la literatura.²

Materiales y Métodos

Se utilizaron reactivos Sigma Aldrich: 9-vinilcarbazol (VK) (CAS1484-13-5, 98%), 2,2,6,6-tetrametilpiperidina-1-oxilo (TEMPO) (CAS2564-83-2, 98%, radical libre), Dimetilsulfóxido (DMSO) (CAS67-68-5). Nitrógeno de alta pureza marca INFRA y agua destilada.

Se estudió la reacción del 9-vinilcarbazol y el TEMPO como iniciador, utilizando microondas como fuente de energía, probando las concentraciones 5 y 10 % molar del nitróxido bajo un diseño de experimentos completamente al azar, con dos repeticiones. Las reacciones se llevaron a cabo en un microondas Cem Mars6 en método clásico con vasos Xpress, con una potencia de 1100 W. En cada reactor, con burbujeo de nitrógeno, se introdujeron 10 mL de la solución DMSO:Agua (7:1 v/v), 0.94 g de 9-vinilcarbazol y la cantidad correspondiente del nitróxido: 40.4 mg (5 % molar) y 80.8 mg (10 % molar). Se colocó el carrusel en el equipo con una rampa de calentamiento de 14°C/min hasta llegar a 125°C, un tiempo de reacción de 5 minutos a temperatura constante, y enfriamiento hasta temperatura ambiente (12 minutos). Una vez obtenidos los productos, la solución resultante se centrifugó a 4000 rpm por 60 minutos, se separaron las dos fases y los productos se llevaron a la estufa a 40 °C durante 72 horas.

La caracterización química de los reactivos y los productos obtenidos en la fase líquida T₁ (5% molar) y T₂ (10% molar) se efectuó utilizando un Espectrofotómetro de Infrarrojo por transformadas de Fourier (FTIR-ATR) Perkin Elmer Frontier en un rango de 600 - 4000 cm⁻¹ efectuando un total de 16 escaneos por muestra.

La determinación estructural se efectuó mediante dispersión de rayos X de ángulo amplio (WAXS), marca AntonPaar modelo Saxsess mc², que utiliza una fuente de cobre con radiación K α de 1.54 nm.

Discusión de resultados

Los espectros FTIR obtenidos de los productos y sus precursores se presentan en la Figura 2.

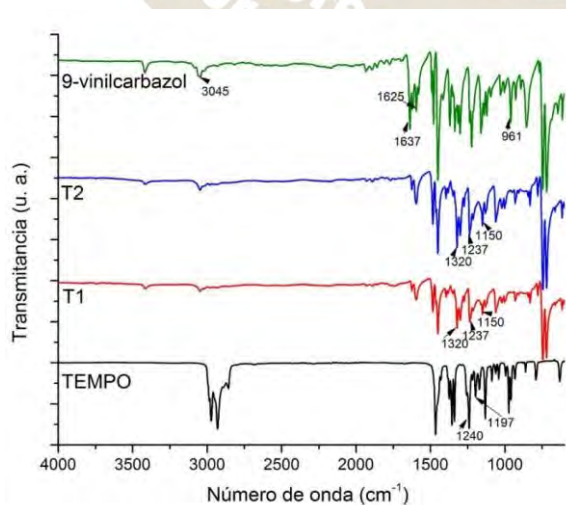


Figura 2. Espectros FTIR-ATR de las muestras estudiadas y sus precursores.

Se pueden observar, en el espectro del 9-vinilcarbazol, las bandas características del grupo vinilo ($\text{CH}=\text{CH}_2$) y del anillo del carbazol; en el espectro obtenido del TEMPO las bandas características del N-O^\bullet del radical del grupo nitroxido⁶. Los espectros de los productos de la reacción entre el 9-vinilcarbazol y el TEMPO en la concentración 5% molar (T1) y 10% molar (T2) presentan bandas características de CH_2 y CH_3 alifáticos y las bandas del grupo carbazoilo, así como la ausencia de las bandas del doble enlace del grupo vinilo corroborando la apertura del doble enlace. La asignación de las bandas se presenta en la Tabla 1.

Tabla 1. Asignación de las bandas representativas de absorción en Infrarrojo del 9-vinilcarbazol, TEMPO y los productos obtenidos en la fase líquida T1 (5% molar) y T2 (10% molar).

9-VINILCARBAZOL		TEMPO		PRODUCTOS T ₁ y T ₂	
BANDA	ASIGNACIÓN	BANDA	ASIGNACION	BANDA	ASIGNACION
3045 cm^{-1}	$\square_{\text{as}}, \square_{\text{s}}$ C-H del grupo vinilo y del aromático	2973 y 2930 cm^{-1}	$\square_{\text{as}}, \square_{\text{s}}$ C-H de metilos y metilenos	2981 – 2850 cm^{-1}	$\square_{\text{as}}, \square_{\text{s}}$ C-H
2000-1660 cm^{-1}	Sobretonos y combinaciones de las flexiones fuera del plano del C-H aromático.	1466 cm^{-1}	\square_{as} CH_3 y CH_2	2000-1660 cm^{-1}	Sobretonos y combinaciones de las flexiones fuera del plano del C-H aromático
1637 cm^{-1}	\square C=C del grupo vinilo	1354 cm^{-1}	\square N-O \cdot del radical del grupo nitroxido ⁶	1483 cm^{-1}	Vibración del anillo del grupo carbazoilo ⁷
1625 cm^{-1}	\square C=C del aromático	1240 cm^{-1}	$\square\square$ C-N	1450 cm^{-1}	Vibración de la fracción del anillo de VK
1491 cm^{-1}	Vibraciones del anillo del grupo VK	1197 cm^{-1}	$\square\square\square\text{CH}_3$) ₂ -C-cuaternario	1320 y 1150 cm^{-1}	$\square_{\text{s}}\square$ C-H (CH_3 , CH_2)
1450 cm^{-1}	Vibración de la fracción del anillo de VK			1321 cm^{-1}	\square Ar-N
1336 cm^{-1}	\square Ar-N			1237 cm^{-1}	$\square\square$ C-N
1220 cm^{-1}	$\square\square$ C-N			747 y 720 cm^{-1}	Deformación del anillo del carbazol ⁷
961 cm^{-1}	$\square\square$ fuera del plano C-H vinílico				
747 y 720 cm^{-1}	Deformación del anillo del carbazol.				

Los patrones de difracción de las muestras sintetizadas se presentan en la Figura 3. En ellos se observa una diferencia en los patrones de difracción a los que presentan los precursores. Si bien, no se tiene un patrón experimental del polivinilcarbazol la teoría marca tres picos principales en el ángulo de Bragg a $2\theta = 18.8, 23.6$ y 29.4° en el intervalo de 5 a $40^\circ 2\theta$ los cuales aparecen en ambas muestras sintetizadas. Para el caso de las muestras estudiadas se exhiben señales fuertes a $19, 20.1, 23$ y 28° . El pico centrado a 20.1° puede usarse para describir la periodicidad en paralelo de la cadena interpolimérica con una distancia aproximada de 4.5 \AA la cual puede atribuirse a la distancia entre las cadenas.^{8,9}

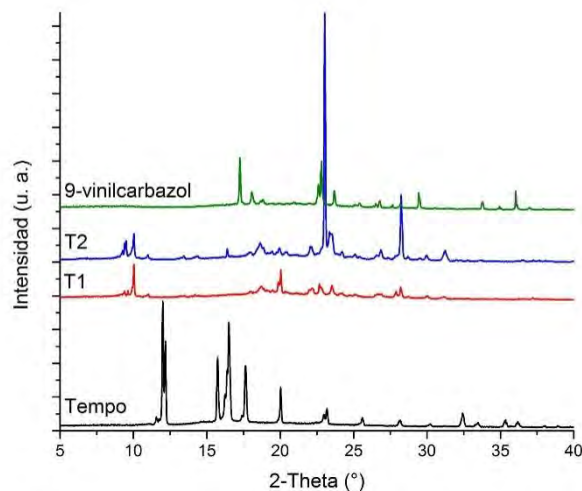


Figura 3. Patrón de difracción WAXS de los productos obtenidos y sus precursores.

Conclusiones

En base a los resultados en la caracterización química y estructural del producto obtenido en la reacción del 9-vinilcarbazol con TEMPO empleando microondas como tecnología emergente, se puede concluir de acuerdo al patrón de dispersión de rayos X obtenido por WAXS la presencia de PVK. Lo anterior se confirma con la técnica de FTIR-ATR ya que los productos de reacción no presentan las bandas correspondientes al grupo vinilo presente en la materia prima, pero si la señal en 1320 cm^{-1} de los grupos CH_3 del nitróxido, lo cual confirma la presencia del TEMPO en el PVK obtenido. Para complementar el perfil de caracterización de los productos obtenidos a base de carbazol, se recomienda el análisis por UV-Visible y por GPC para corroborar la obtención del polímero, así como la distribución y tamaño de las cadenas obtenidas.

Bibliografía

- [1] Grazulevicius, J. V.; Stroehriegl P.; Pielichowski, J; Pielichowski, K, Prog. Polym. Sci. 2003, 28, 1297-1353.
- [2] Pearson, J.M; Stolka M. Poly(N-vinylcarbazole). Polymer Monographs. 61. New York: Gordon and Grack; 1981
- [3] Biswas, M; Das, S.K. Polymer, 1982, 23, 1713.
- [4] Sigma-Aldrich, 9-vinylcarbazole product page
- [5] Moad, G.; Rizzardo, E.; Salomon, D.H.; Macromolecules, 1982, 15, 909.
- [6] Smith, B., Infrared Spectral Interpretation: A systematic Approach. CRC, 1998, p 288
- [7] Chemek, M.; Khlaifia, D.; Massuyeau, F.; Duvail, J.L.; Faulques, E.; Wéry, J.; Alimi, A Copolymer of PVK and P3HT and its nanocomposite with single-walled carbon nanotubes. Synthetic Metals, 2014, 197, 246-251.
- [8] Vetrichelvan, M.; Nagarajan, R.; Valiyaveetil, S. Carbazole-Containing Conjugated Copolymers as Colorimetric/ Fluorimetric Sensor for Iodide Anion: Macromolecules 2006, 39, 8303-8310
- [9] Aïch, R.D.; Blouin, N.; Bouchard, A.; Leclerc, M. Electrical and Thermoelectric Properties of Poly(2,7-Carbazole) Derivatives: Chem. Mater. 2009, 21, 751-757

EXTRACCIÓN DE PEREZONA, DE *ACOURTIA CORDATA*, EMPLEANDO FUENTES ALTERNAS DE ACTIVACIÓN.

Mendoza Sánchez Pablo Iván¹; Escobedo González René Gerardo¹, Cruz Olivares Julián², Nava Juan³, Corona Becerril David⁴, Miranda Ruvalcaba René¹

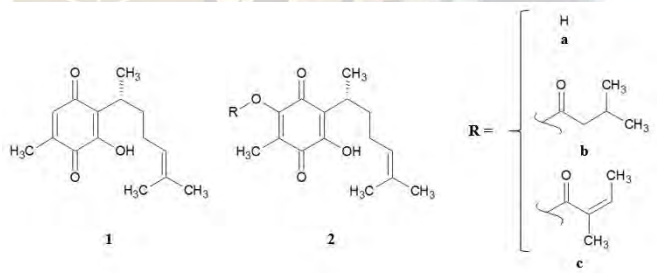
¹Departamento de Ciencias Químicas, Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán, Universidad Nacional Autónoma de México, Av. 1° de Mayo s/n, Colonia Santa María las Torres, Cuautitlán Izcalli, Estado de México, México, C.P. 54740, pimendozas1@gmail.com; ²Universidad Autónoma del Estado de México, Facultad de Química, Paseo Colón esq. Paseo Tolloca s/n, Col. Residencial Colón, C.P. 501020, Toluca, Estado de México, México, (01) 722 296 5541, e-mail: jcruzo@uaemex.com; ³Escuela Nacional de Ciencias Biológicas, Instituto Politécnico Nacional, Casco de Santo Tomas, Delegación Cuauhtémoc, México D.F., C.P. 11340. ⁴Centro Conjunto de Investigación en Química Sustentable UAEM-UNAM, Carretera Km. 14.5, Unidad San Cayetano, 50200, Toluca - Atlacomulco, Toluca de Lerdo, Méx.

Resumen

El presente trabajo implica la activación alterna (a la mantilla de calentamiento) para la extracción de perezona, conforme al principio número 6 enunciado de la Química Verde, mediante irradiación con infrarrojo cercano y microondas, así como con el uso de ultrasonido. El estudio se realizó con la raíz de *Acourtia cordata* (anteriormente *Perezia hebeclada*). Agradecimientos PAPIIT-UNAM IN221514 y CONACyT, expediente de ayudante de investigador nacional No. 12465.

Introducción

La raíz del pipitzáhuac, ha sido conocida en México desde la época prehispánica por sus propiedades curativas, que incluyen las antiinflamatorias, laxantes y antiparasitarias¹, ya que se tiene noticia de que en la medicina tradicional indígena se ha utilizado para el tratamiento de hinchazones y la cicatrización de heridas superficiales. En 1852 el Dr. Leopoldo Río de la Loza, quien en 1852 logró aislar la perezona o ácido pipitzaoico² (**1**), una quinona sesquiterpénica que se encuentra junto a otros terpenoides de manera natural en especies vegetales pertenecientes al género *Perezia* (actualmente conocido como *Acourtia*), al cual pertenece el pipitzáhuac. Entre los principales terpenoides presentes en dicho género vegetal se encuentran también diversos pipitzoles y perezoles, así como la hidroxiperezona² (**2a**) y sus ésteres de ácidos isovalérico (**2b**)³ y angélico (**2c**)².



La sustancia de mayor interés de entre todas ellas es la perezona, pues se ha encontrado que ésta tiene uso como pigmento⁴ y que además tiene interesantes propiedades farmacológicas^{5,6,7}.

Por otro lado la química verde es una filosofía propuesta y publicada por Anastas y Warner en 1998 y está compuesta por un conjunto de doce principios que promueven el desarrollo de procesos de producción y transformación química, que a grandes rasgos, no contaminen, sean seguros y respetuosos con el ambiente y que además aprovechen al máximo y de manera racional los recursos naturales. Según el Principio 6 de la química verde, con respecto a la eficiencia energética, las necesidades energéticas deben ser consideradas en relación a sus impactos ambientales y económicos, buscando minimizar su consumo⁸. Por lo cual, con el fin de minimizar los requisitos de energía, se deben buscar alternativas para que encontrar nuevas posibilidades y lograr un uso más eficiente de la energía necesaria para llevar a cabo procesos químicos. Cabe señalar que para llevar a cabo la extracción de productos naturales dentro del marco de la química verde, se propone el uso de energías alternas a la térmica, tales como la irradiación infrarroja⁹, ultrasonido y microondas.

Metodología

El espécimen vegetal empleado fue *Acourtia cordata*, anteriormente *Perezia hebeclada*, colectado en el Parque Estatal Sierra de Guadalupe, en el Municipio de Ecatepec de Morelos, en las coordenadas: N 19.61, O 99.1036, a una altura de 2600 m.s.n.m. Todos los experimentos se realizaron usando 5g de muestra

previamente seca y molida en presencia de 30 ml de hexano grado reactivo, por triplicado, con cada fuente de activación:

INFRARROJO CERCANO: Se usó un equipo *Flavor wave*® con temperatura mínima disponible en el equipo (121°C), en periodos de irradiación y reposo de 15 minutos. Se realizaron dos tipos de experimento: 1) irradiación sin disolvente, seguida de radiación con disolvente y 2) radiación con disolvente. Considerando tiempos finales de irradiación de 15 y 30 minutos. **Nombre de los experimentos:** IRSS, IRCS1 e IRCS2

MICROONDAS: Se utilizó un equipo CEM® Discover, sometiendo la muestra a potencias de 30 y 100 Watts y temperaturas de 50 y 60° por lapsos de 3.5, 5 y 10 minutos. **Nombre de los experimentos:** MO10050, MO3050 y MO10060.

ULTRASONIDO: Se empleó un equipo de ultrasonido Branson® 1510R-DTH con tina y regulador de temperatura a una frecuencia de 40 KHz, manteniendo una temperatura de 60°C por un periodo de 30 min y otro por 1 hr. **Nombre de los experimentos:** US6030 y US6060.

TÉRMICO: En el tratamiento térmico convencional se empleó una mantilla de calentamiento, y se dejó a reflujó por 3 hrs. **Nombre de los experimentos:** T6060.

Luego del proceso de extracción, en un vaso de precipitados de vidrio perfectamente limpio y seco, y ya pesado previamente, se filtró a gravedad el extracto a fin de eliminar restos de la matriz orgánica. El filtrado se dejó reposar con el fin de evaporar el disolvente para obtener el extracto seco. Para realizar la cuantificación, se tomaron 30 mg del extracto seco de perezona y se agregaron 10 mg de un patrón interno, el 1,4- dinitrobenzoceno y se disolvieron en 0.7 ml de cloroformo deuterado. Las muestras fueron analizadas en un equipo de resonancia magnética Varian Mercury-300 a 300 MHz, tomando como base las proporciones de las integrales del patrón y la muestra para el cálculo de la cantidad de perezona, conforme la siguiente ecuación:

$$\text{cantidad de perezona en muestra} = \frac{\frac{\text{integral muestra}}{\text{protones unidad de perezona}}}{\frac{\text{integral estandar}}{\text{protones estandar}}} \times \frac{\text{mg estandar}}{\text{PM estandar}} \times \text{PM de perezona}$$

Resultados y Discusión

Los resultados de los tratamientos estudiados se muestran en la Figura 1, al respecto, con irradiación infrarroja se lograron los mejores rendimientos de perezona, en comparación con los tratamientos de microondas, ultrasonido, así como el térmico convencional. También cabe señalar asimismo que mediante irradiación de infrarrojo también se obtuvo una mayor selectividad (*vs derivados de hidroxiperezona*). Estos resultados se pueden atribuir a que la radiación infrarroja interactúa de manera activa con las membranas celulares de la matriz biológica, ocasionando que los compuestos presentes en ella adquieran más energía, en un estado vibracional excitado¹⁰. Cabe señalar también que dentro de los métodos con infrarrojo, se obtuvieron mejores resultados con los métodos con los que se utilizó disolvente, que con respecto al que se irradió sin disolvente primero y luego se volvió a irradiar ahora en presencia de disolvente. Mientras tanto, tanto la activación por microondas como por ultrasonido resultó en una cantidad de perezona menor, dado que es posible que tanto la radiación de las microondas, como las ondas mecánicas de ultrasonido son absorbidas más fácilmente por los disolventes polares y por la matriz biológica (raíz), limitando la interacción del disolvente con la perezona, además de que en el método de microondas la interacción de las ondas con el disolvente (hexano) es inexistente, dado su carácter no polar. A su vez, el método térmico es oneroso en cuanto a tiempo y gasto energético, pues la mantilla de calentamiento funciona con una resistencia eléctrica, la cual genera alto consumo de electricidad, por lo cual éste no presenta ninguna ventaja con respecto a los métodos alternos.

Es conveniente resaltar que se utilizó la prueba de Tukey para determinar estadísticamente las diferencias significativas entre los métodos comparados, determinándose que los mejores métodos son los que requieren activación por irradiación con ondas de infrarrojo y en orden decreciente son: IRSC2, IRSS e IRSC1.

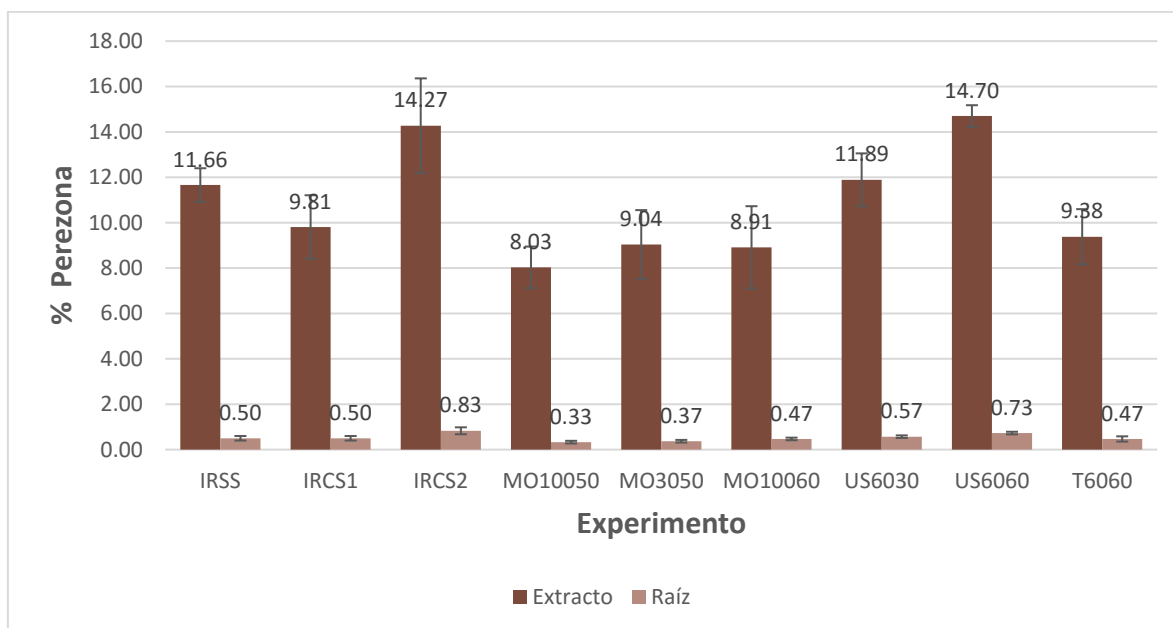


Figura 1. Gráfico comparativo de la extracción de perezona por métodos alternos de activación, con respecto a extracto y raíz

Conclusiones

Se logró demostrar que mediante métodos de activación alternos, específicamente irradiación con ondas de infrarrojo, se pueden obtener mejores resultados tanto en cantidad como en selectividad para la extracción de un producto natural, la perezona que es una quinona sesquiterpénica obtenida de las raíces del espécimen vegetal *Acourtia cordata* (anteriormente conocida como *Perezia hebeclada*), todo en armonía con el principio 6 de la química verde, representando así una mejora en la eficiencia energética de este proceso químico.

Referencias

- 1.- De la Cruz Badiano, *Libellus Medicinalibus Indorum Herbis*, Colegio de Santa Cruz Tlatelolco, 1552.
- 2.- Joseph-Nathan, P.; González, M. P.; Rodríguez, V. M., *Phytochemistry*, 1972, 11, 1803-1808.
- 3.- Joseph-Nathan, P.; García G., E.; Mendoza, V.; *Phytochemistry*, 1977, 16, 1086-1087.
- 4.- (a) Arellano, J.; Vázquez, F., Villegas, T., Hernández, G.; *Plant Cell Reports*, 1996, 15, 455-458. (b) Alarcón-Aguilar, F.J.; Román-Ramos, R.; Jiménez-Estrada, M.; Reyes-Chilpa, R.; Gonzalez-Paredes, B.; Flores-Saenz, J.L.; *Journal of Ethnopharmacology*, 1997, 55, 171-177. (c) De la Peña, A.; Izaguirre, R.; Baños, G.; Viveros, M; Enriquez, R. G.; Fernández, J. M.; *Phytomedicine*, 2001, 8, 465-468. (d) Burgueño-Tapia, E.; Castillo, L.; González-Coloma, A.; Nathan-Joseph, P.; *Journal of Chemical Ecology*, 2008, 34, 766-771.
- 6.- Téllez, J.F.; Carvajal, K.; Cruz, D.; Cárabaz, A.; Chávez, E.; *Life Sciences*, 1999, 65, 1615-1623.
- 7.- (a) Sánchez-Torres, L. E.; Torres-Martínez, J. A.; Godínez-Victoria, M.; Omar, J. M.; Velasco-Bejarano, B.; *Phytomedicine*, 2010, 17, 614-620. (b) Concepción Lozada, M.; Soria-Arteche, O.; Ramírez-Apan, M. T.; Nieto-Camacho, A.; Enriquez, R. G.; Izquierdo, T.; Jiménez-Corona, A; *Bioorganic and Medicinal Chemistry*, 2012, 20, 5077-5084.
8. Anastas, P. T.; Warner, J. C., *Green Chemistry: theory and Practice*, Oxford University Press, New York, 1998.
- 9.- Escobedo, R., Miranda, R., Martínez, J.; 2016 17(4), 453.
- 10.- Mranda Ruvalcaba, René; *Prácticas de laboratorio de Química Orgánica Verde*, Editorial Tecnológica de Costa Rica, 2010

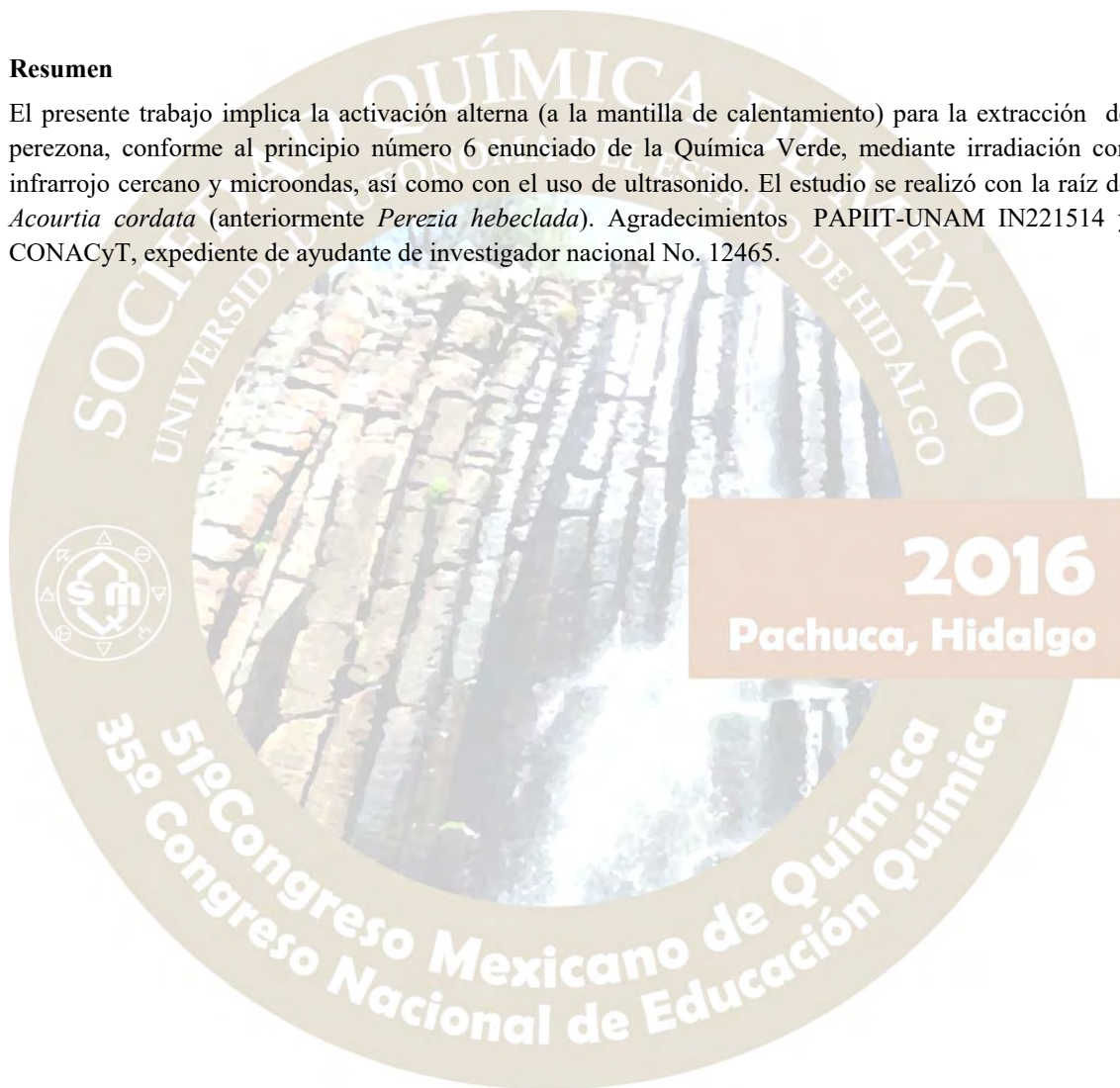
Estudio comparativo de la extracción de perezona empleando diferentes fuentes de activación.

Mendoza Sánchez Pablo Iván¹; Escobedo René Gerardo¹, Cruz Olivares Julián², Juan Nava³, David Corona⁴, Miranda Ruvalcaba René¹

¹Departamento de Ciencias Químicas, Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán, Universidad Nacional Autónoma de México, Av. 1º de Mayo s/n, Colonia Santa María las Torres, Cuautitlán Izcalli, Estado de México, México, C. P. 54740, pimendozas1@gmail.com; ²Universidad Autónoma del Estado de México, Facultad de Química, Paseo Colón esq. Paseo Tolloca s/n, Col. Residencial Colón, C.P. 501020, Toluca, Estado de México, México, (01) 722 296 5541, e-mail: jcruzo@uaemex.com; ³Escuela Nacional de Ciencias Biológicas, Instituto Politécnico Nacional, Casco de Santo Tomas, Delegación Cuauhtémoc, México D.F., C.P. 11340.

Resumen

El presente trabajo implica la activación alterna (a la mantilla de calentamiento) para la extracción de perezona, conforme al principio número 6 enunciado de la Química Verde, mediante irradiación con infrarrojo cercano y microondas, así como con el uso de ultrasonido. El estudio se realizó con la raíz de *Acourtia cordata* (anteriormente *Perezia hebeclada*). Agradecimientos PAPIIT-UNAM IN221514 y CONACyT, expediente de ayudante de investigador nacional No. 12465.



EVALUACIÓN DEL MÉTODO DE EXTRACCIÓN VERDE MEDIANTE LA CUANTIFICACIÓN DE α -AMIRINA Y β -AMIRINA POR HPTLC DE EXTRACTOS DE DIENTE DE LEÓN (*TARAXACUM OFFICINALE*) CON D-LIMONENO.

Diana Patricia Ramírez Ornelas¹, Rafael Álvarez Chimal¹, Manuel Jiménez Estrada¹.

¹Instituto de Química, UNAM, Circuito Exterior, Ciudad Universitaria, Delegación Coyoacán C.P. 04510, Ciudad de México.

Correo electrónico:manueljemex@gmail.com

Las técnicas de extracción de productos naturales tienden a ser contaminantes y lentas, por lo que actualmente se busca mejorar estos procesos con principios de Química Verde. Se presenta el método de extracción de las hojas de diente de león con d-limoneno como disolvente y ultrasonido. Para evaluar la eficiencia, se determinó la concentración de α -, β -amirina por la técnica de HPTLC y se comparó con los resultados del método de Soxhlet y ultrasonido con éter de petróleo. Se encontró que el método propuesto posee una eficiencia media pero que se refuerza con los principios de la Química Verde.

Introducción

En general, las técnicas de extracción convencionales implican el uso de disolventes derivados del petróleo y con equipos que requieren un alto consumo de energía y tiempo. Es por ello que el desarrollo de nuevas técnicas de extracción empleando nuevas tecnologías que disminuyan el gasto energético, acorten tiempos, utilicen disolventes alternativos y materiales renovables es de especial interés. Los métodos de extracción que cumplen con las características mencionadas se conocen como extracciones verdes, debido al bajo impacto que ocasionan en el ambiente (Chemat et al., 2012).

La Cromatografía de Capa Fina de Alta Eficiencia (HPTLC por sus siglas en inglés) es una técnica atractiva por su versatilidad, bajo costo y requerimiento mínimo de muestra. A diferencia de la cromatografía de capa fina, la técnica de HPTLC combina un sistema de aplicación controlado y un escaneo densitométrico, por lo que ofrece un análisis cualitativo y cuantitativo de alta sensibilidad y confiabilidad. La densitometría es la medición instrumental de la absorbancia en UV, Visible y fluorescencia en una cromatoplaque (Srivastava, 2011; Bernard & Sherma, 1999).

En este proyecto se obtuvieron extractos de las hojas de diente de león (*Taraxacum officinale*), una planta medicinal y alimentaria ampliamente distribuida en el hemisferio norte, por tres técnicas de extracción: una técnica verde, d-limoneno como disolvente alternativo y la tecnología de ultrasonido, el método de Soxhlet y ultrasonido, utilizando éter de petróleo como disolvente. Mediante la técnica de HPTLC se cuantificó la mezcla triterpénica de α -, β -amirina, compuestos activos ante daños hepáticos y gástricos, diabetes e hipercolesteremia (Hernández-Vázquez, 2010). El objetivo del estudio fue determinar la eficiencia del uso de d-limoneno y el ultrasonido como método de extracción, utilizando como parámetro el contenido de α -, β -amirina en los extractos.

Métodos y materiales

Las hojas de diente de león se secaron, trituraron y tamizaron. Se estandarizaron las muestras a 5 g en la siguiente proporción de acuerdo al tamaño de partícula: 80, 40 y 20 mesh, 70%, 20% y 10% respectivamente. Los extractos se prepararon en las siguientes condiciones: Extracción con d-limoneno (50 mL) y ultrasonido (M-LU) a 30° C durante 30 min; Extracción con hexano (50 mL) y ultrasonido (M-HU) 30° C durante 30 min; Extracción con hexano (250 mL) y método de Soxhlet (EHS) a 68° C durante 8 h. Se concentraron los extractos y se pesaron. Posteriormente, se les realizó un tratamiento de saponificación con KOH etanólica 5% w/w, ya que los triterpenos α -, β -amirina se encuentran naturalmente en su forma esterificada (Simandi et al., 2002). Se recuperó el material insaponificable (MI) y se pesó.

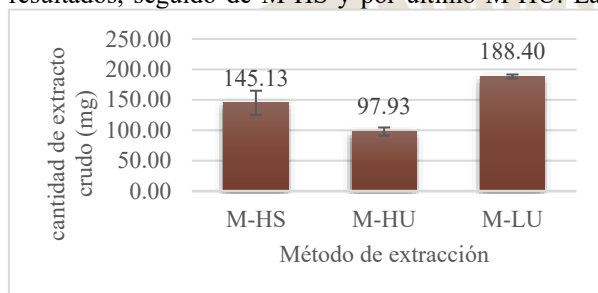
Se probaron en extractos hexánicos de resina de copal blanco y de *T. officinale* los reveladores post cromatográficos más empleados para el estudio de terpenos: revelador de Liebermann, anisaldehído, vainillina fosfórica y sulfato cérico (Bernard & Sherma, 1999). Se eligió la vainillina fosfórica para la cuantificación por HPTLC.

Se obtuvo una referencia de α -amirina a partir de resina de copal blanco de acuerdo a lo descrito por Hernández-Vázquez, 2010. Se purificó por placa preparativa y se le realizaron análisis espectroscópicos y

espectrométricos para su caracterización. Se preparó una disolución estándar de 1 mg/mL de α -amirina en acetato de etilo y a partir de ésta las diluciones de 0.2, 0.4, 0.6 y 0.8 mg/mL para la construcción de la curva patrón. Se prepararon las disoluciones de las muestras a 1mg/mL y se aplicaron en cada placa una muestra de cada método de extracción. Las muestras y estándares se colocaron con el aplicador manual Nanomat y un capilar calibrado de 2 μ L en una placa grado HPTLC de 10X10 cm. Se eluyó la placa en un sistema Hexano: Acetato de Etilo (AcOEt) 6:2. Se reveló la placa con 10 mL de vainillina fosfórica y se calentó en una parrilla a 200°C durante 2.5 minutos. El análisis densitométrico se realizó con el TLC Scanner 3 CAMAG® y el software Wincats®. El experimento se realizó por triplicado y las lecturas por cuadruplicado.

Discusión de resultados

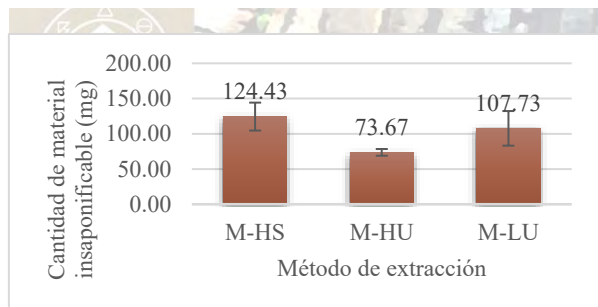
A continuación, se presentan los rendimientos promedio obtenidos por cada método de extracción. En la gráfica 1 se muestran los resultados del extracto crudo. El método M-LU fue el que logró mejores resultados, seguido de M-HS y por último M-HU. La diferencia entre M-HU y M-LU es el disolvente utilizado; con el d-limoneno casi se duplica la cantidad de extracto obtenida que con hexano.



Así mismo la desviación estándar entre el peso de las muestras es menos para M-LU (3.25 mg), mientras que para M-HS fue mayor (19.89 mg). Por lo tanto esto sugiere que el método de extracción por ultrasonido presenta menores variables por controlar.

Cuando el extracto crudo se somete al tratamiento de saponificación surge información acerca de las características del extracto crudo, ya que el material insaponificable (MI) es una mezcla de hidrocarburos, fitosteroles y triterpenos (Simándi et al., 2002). El método M-HS generó los mejores rendimientos de MI, seguido de M-LU y M-HU. Los resultados indican que el 43.8% del extracto crudo obtenido por M-LU eran componentes susceptibles de saponificación y en contraste los métodos que utilizan hexano como disolvente, el 14.2% y 24.8% se perdieron después de este proceso. El d-limoneno consigue extraer componentes de naturaleza más polar, o bien, sensibles a la saponificación. Considerando la cantidad de MI, el método M-HS fue el más eficiente (gráfica 2).

Gráfica 1. Rendimientos de extracto crudo.



En ambas muestras después de un análisis de varianza al 95% de confianza, se encuentra que existe diferencia significativa entre los métodos y que todos son diferentes entre sí.

Gráfica 2. Rendimientos de material insaponificable (MI).

La cuantificación de α -, β -amirina se realizó por la técnica HPTLC y debido a que los triterpenos no son visibles con lámparas UV, es necesario recurrir a un revelador post cromatográfico. Se realizaron pruebas para elegir un revelador selectivo y estable. Se probó el revelador de Liebermann, anisaldehído, vainillina fosfórica y sulfato cérico en extractos hexánicos de copal (de lado izquierdo) y *T. officinale* (de lado derecho) (imagen 1). Se trabajó con dichas muestras para observar la selectividad del revelador ante un triterpeno y otras sustancias apolares. En el recuadro de líneas punteadas de la imagen 1 se indica cuáles son los componentes de interés, en el extracto de copal corresponde a la α -amirina y en el extracto de diente de león se observa un componente que coincide por factor de retención, aunque se encontró que no se trata del mismo tipo

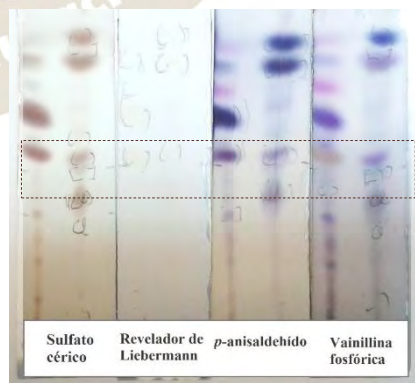
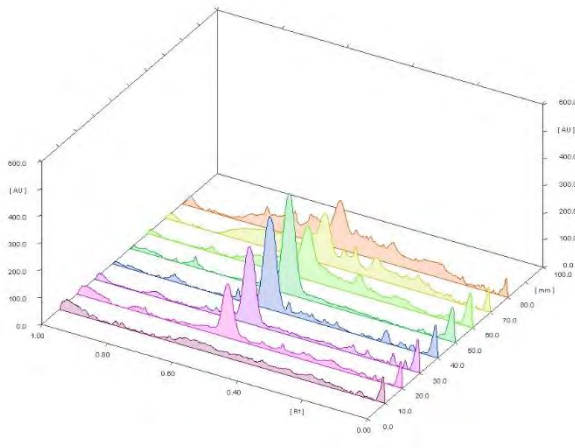


Imagen 1. Reveladores post cromatográficos en extractos hexánicos de copal y de diente de león, respectivamente. Los componentes que son visibles en el UV se indican con [] y (). Hexano: AcOEt 6:2.

de compuesto. Solamente la vainillina fosfórica demostró una tonalidad distinta para dichos componentes. Por su selectividad, estabilidad térmica durante el proceso de revelado y facilidad de reproducir el experimento, se eligió la vainillina fosfórica para la cuantificación por HPTLC.

Después de la aplicación de 2 μL de los estándares y de las muestras de M-HS, M-HU y M-LU en las placas HPTLC y la elución en el sistema hexano: AcOEt 6:2, se reveló la placa con vainillina fosfórica y se procedió a la lectura densitométrica. Se encontró que a 640 nm se consigue la mejor respuesta. El cromatograma a 640 nm se presenta en la imagen 2. En el eje x se grafica el factor de retención (R_f), en el eje y la longitud de la placa en milímetros y por lo tanto, la posición de cada una de las muestras y en el eje z la absorbancia producida al emitir un haz de luz a lo largo de la placa. Las manchas coloridas generan una respuesta de reflectancia asociada a la concentración o intensidad de color. Esta relación se explica con una expresión cuadrática de Kubelka-Munk, por lo que se optó por la construcción de una curva patrón por regresión polinomial (Bernard & Sherma, 1999).



de MI y extracto crudo. Con esto, se obtiene la gráfica 3.

La concentración de α -, β -amirina se reporta en mg de la mezcla por cada 100 mg de extracto crudo y de material insaponificable. Es de esperarse que con el método M-LU surgieran los rendimientos más

Imagen 2. Cromatograma obtenido con Wincats® a 640 nm.

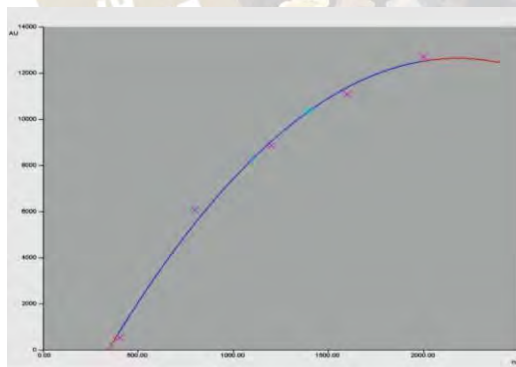


Imagen 3. Curva patrón polinomial de α -amirina por densitometría (Wincats®)

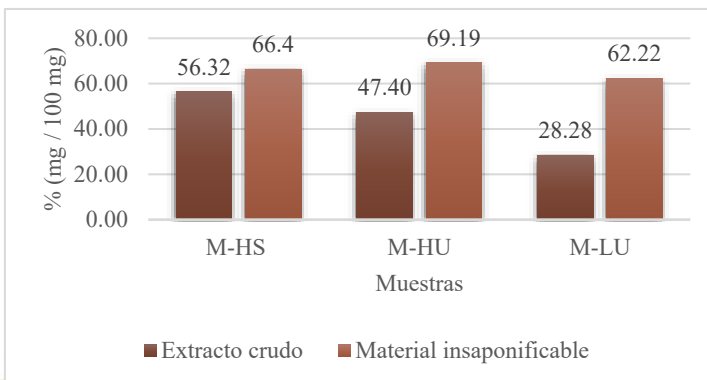
El programa Wincats® realizó el procesamiento de datos en su modo cuantitativo. Se consideraron los valores de área para la curva patrón y se obtuvo la gráfica de la imagen 3. De color rosa se señalan los estándares y de color azul las muestras. Como se observa, todas se encuentran en una zona intermedia de la curva de calibración, con un $r^2 = 0.997$. El experimento se realizó por triplicado y las lecturas por cuadruplicado. Los resultados se promediaron, se hicieron los cálculos pertinentes para relacionar los resultados con el volumen analizado (2 μL), la concentración de las muestras (1 mg/mL), factores de conversión de unidades y cantidades

bajos por la cantidad de extracto crudo obtenido y es más alto con el método M-HS. En el material insaponificable, la mayor cantidad de α -, β -amirina se encontró en el producto de M-HU, 69.19 % \pm 1.00 % en MI, aunque por este método se obtienen los rendimientos más bajos. M-HS extrajo una proporción de 66.4 % \pm 1.85 % y M-LU 62.22 % \pm 4.5%, en los MI. Después de un análisis de varianza de un factor con un nivel de confianza del 95% y post test de Tukey, se concluye que las muestras presentan diferencia significativa y que las muestras de M-HS y M-HU son iguales entre sí y diferentes de M-LU.

Conclusiones

La eficiencia del d-limoneno para extraer MI es media, debido a la capacidad que tiene para extraer compuestos más polares y susceptibles de saponificación. Sin embargo, el uso de d-limoneno y ultrasonido en un método de extracción se refuerza con su carácter verde, es decir, el gasto energético y tiempo requerido es bajo y el disolvente empleado es de baja toxicidad y biodegradable.

La cuantificación de α -, β -amirina por HPTLC permitió evaluar de manera cuantitativa un método de extracción de química verde. Se encontró que se extrae la mezcla triterpénica en menor concentración, 62.22 % \pm 4.5% del MI, pero no es tan baja como para descartarlo. La elección correcta del revelador post cromatográfico es fundamental para el éxito de la cuantificación por esta técnica, que presenta la versatilidad de analizar y cuantificar compuestos invisibles en el espectro UV a un bajo costo.



Gráfica 3. Concentración de α -, β -amirina en el extracto crudo y en material insaponificable (MI).

Bibliografía: Bernard, F., Sherma, J., (1999). *Thin Layer Chromatography*, 4^o Edición, Marcel Dekker, EUA. Chemat, F., Vian, M. A., & Cravotto, G. (2012). Green extraction of natural products: Concept and principles. *International Journal of Molecular Sciences*, 13(7), 8615–8627. Hernández-Vázquez, L., Mangas, S., Palazón, J., & Navarro-Ocaña, A. (2010). Valuable medicinal plants and resins: Commercial phytochemicals with bioactive properties. *Industrial Crops and Products*, 31(3), 476–480. Simándi, B., Kristo, S. T., Kéry, Á, Selmezi, L. K., Kmezc, I., & Kemény, S. (2002). Supercritical fluid extraction of dandelion leaves. *Journal of Supercritical Fluids*, 23(2), 135–142.

2016
Pachuca, Hidalgo

51^o Congreso Mexicano de Química
35^o Congreso Nacional de Educación Química

CAPACIDAD DE COORDINACIÓN DEL ÁCIDO CARMÍNICO Y SUS DERIVADOS FRENTE A METALES DE TRANSICIÓN.

Handy Berenice Armenta Rivera², Lidia Meléndez Balbuena¹, Susana Muñoz Ávila¹, Ismael Soto López¹, Alejandra Castro Lino¹, Jiménez Hernández Abraham²

¹ Benemérita Universidad Autónoma de Puebla. ² Estudiante* Autor para correspondencia: lmbalbuena@hotmail.com

RESUMEN

En este trabajo se presentan los primeros resultados de los estudios realizados del ácido carmínico con la finalidad de estudiar su capacidad de coordinarse a los metales de la serie de transición. De las pruebas realizadas muestran evidencias que permiten inferir la muy probable coordinación de del ácido carmínico con los metales utilizados. Así como también se realizaron pruebas de reactividad de algunos de los derivados del ácido carminico.

INTRODUCCIÓN

El nombre de ácido carmínico como palabra tiene origen en la lengua árabe y persa, donde se conoce como Kermes, que es el sustantivo que da nombre a un fruto (baya) de color rojo. El ácido carmínico es una sustancia química utilizada como un colorante natural (rojo y derivados). Es un polvo de color rojo y vivo, lustroso; insoluble en el agua, líquidos orgánicos y ácidos diluídos Esta sustancia se extrae de insectos, sobre todo de la cochinilla (*Dactylipius coccus costa*), que crece en plantas de penca, principalmente en Perú. El colorante se produce cuando se unen la sustancia que se extrae del insecto, la cual es incolora, con un metal con el que puede acompletearse.

La estructura química del ácido carmínico es compleja, y su fórmula molecular es $C_{22}H_{20}O_{13}$. Comúnmente se encuentra en estado sólido, con una masa molar de 492,39 g/mol y alta solubilidad en agua. Presenta una coloración rojo brillante y tiene la propiedad de cambiar de color dependiendo del pH de la solución de la que forme parte, esto lo hace atractivo para procesos industriales. Su fórmula estructural se presenta en la figura 1.

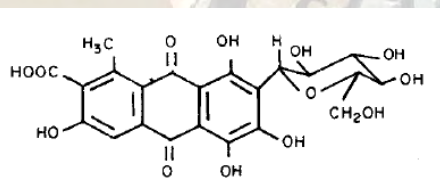


Figura 1. Fórmula estructural del ácido carmínico.

El objetivo perseguido en el presente proyecto contempla el análisis de la capacidad coordinante del ácido carmínico con metales, así como la síntesis de derivados del ácido carmínico y el estudio de su comportamiento, de igual manera, frente a los metales de transición. El motivo para llevarlo a cabo proviene de la necesidad de explorar la reactividad del ácido carmínico dentro de la química de coordinación.

METODOLOGÍA.

Se llevaron a cabo pruebas de la reactividad del ácido carmínico frente a diferentes metales de la serie de transición, así como también se realizaron tres reacciones químicas del ácido carmínico frente a H_2O_2 , $K_2S_2O_8$, KOH con la finalidad de obtener tres derivados del ácido carminico y probar su reactividad como ligandos con metales de transición

RESULTADOS

La primera prueba que se realizó fue la reactividad del ácido carmínico frente a diferentes sales metálicas, mostrando como primera evidencia de su reactividad el cambio de color de las soluciones resultantes. En la tabla 1 se muestran el cambio de color.

Tabla.1. Sales metálicas utilizadas en la reacción con el ácido carmínico.

Sal metálica	Color de sal metálica + H ₂ O	Color de sal metálica + Ácido Carmínico
CoCl ₂ *6H ₂ O	Rosa pastel	Rojo
CuSO ₄ *5H ₂ O	Azul cielo	Morado
NiCl ₂ *6H ₂ O	Verde claro	Violeta
ZnSO ₄ *7H ₂ O	Transparente	Fucsia
Fe(NO ₃) ₃ *9H ₂ O	Amarillo	Café
Al ₂ (SO ₄) ₃	Transparente	Magenta
CdCl ₂ *2.5H ₂ O	Transparente	Gris

El cambio de color observado puede considerarse como una probable evidencia de la formación de nuevos compuestos en donde el ácido carmínico se encuentre ligado al metal. En el caso particular de la sal CdCl₂*2.5H₂O se presentó un fenómeno al agregar el ácido carmínico; primeramente se formó una capa oscura en la superficie de la alícuota, misma que fue descendiendo lentamente a través de la solución hasta intensificar el color; posteriormente, al dejar la solución reposando por un lapso de 2 horas en adelante, se observó una separación en dos fases y solución aceitosa. El cambio más notorio de color se lleva a cabo con el CuSO₄*5H₂O en interacción con el ácido carmínico forma un precipitado color morado que es posible filtrar a temperatura ambiente y realizarse un análisis espectroscópico.

Como una prueba de caracterización de cada una de las muestras obtenidas, se realizó su espectro ultravioleta UV-visible, con la finalidad de observar a que longitud de onda presentan absorbencia, dependiendo de cada uno de los metales en particular.

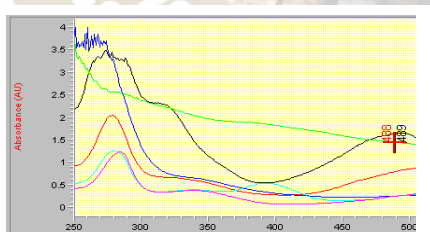


Figura 1. UV-visible de las muestras obtenidas con cada metal

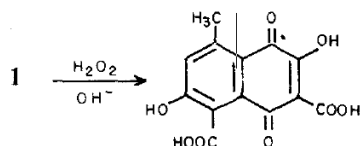
#	Name	Peaks(nm)	Abs(AU)	Valleys(nm)
1	AC. CARMINICO	493.0	1.65820	654.0
1		656.0	1.9948E-2	392.0
1		***	***	***
2	Sal de Cobalto	278.0	2.04820	406.0
2		520.0	0.90826	***
2		***	***	***
3	sal de cobre	568.0	0.37172	451.0
3		***	***	620.0
3		***	***	***
4	sal de niquel	280.0	1.25440	612.0
4		392.0	0.53969	447.0
4		560.0	0.46908	673.0
5	sal de zinc	284.0	1.23490	661.0
5		524.0	0.39008	654.0
5		554.0	0.38960	411.0
6	sal de hierro(sulfato)	489.0	1.45000	657.0
6		659.0	0.84451	488.0
6		***	***	***

Para la obtención de derivados del ácido carmínico se procedió a realizar las siguientes reacciones de síntesis:

El ácido carminico se representa con el número 1 en todas las reacciones.

1. Reacción de oxidación con H₂O₂

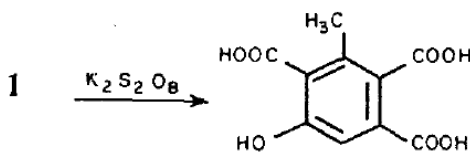
El ácido carmínico se trató con NaOH, H₂O₂ y CoSO₄ como catalizador y ácido acético al 80% precipitó una sal que fue sometida a una digestión con HCl. Finalmente se obtuvo el ácido-8-metil-2, 6-dihidroxi-1,4-naftoquinon-5-carboxílico, el cual es de apariencia ligeramente amarillenta. [7, 8]. Ver ecuación 1



Ecuación 1

2. Reacción de $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$

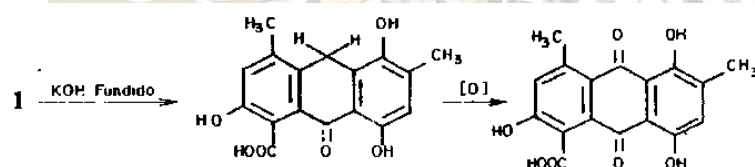
Al ácido carmínico suspendido en agua se le añade una solución acuosa de KOH y se le agrega $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$. El filtrado se acidifica con HCl y se separa por filtración el precipitado de K_2SO_4 . Se concentra a sequedad obteniéndose un residuo que se recrystaliza en una mezcla de acetona-éter de petróleo. El producto es ácido cochinílico, [6]. Ver ecuación 2.



Ecuación 2

3. Reacción con KOH

Al reaccionar el ácido carmínico con KOH fundido se produce la cocinina. La cocinina tiene apariencia aceitosa y es transparente. Ver ecuación 3.



Ecuación 3

Una vez obtenidos los productos derivados del ácido carmínico, se procedió a hacer un análisis del comportamiento de cada uno de ellos, frente a las sales metálicas previamente utilizadas con el ácido carmínico.

Sales metálicas/ Derivados del ácido carmínico.	Cocinina	Ácido cochinílico (Cristales)	Ácido-8-metil-2, 6-dihidroxi-1,4-naftoquinon- 5-carboxílico
$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	Precipitado café	Solución azul cielo	Centro color verde claro
$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Solución verde limón con aparición viscosa.	Solución verde claro.	Formación de cristales oscuros color verde.
$\text{CdCl}_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$	Solución viscosa ligeramente amarillenta con un centro blancuzco.	Solución transparente sin cambio aparente.	Solución transparente sin cambio aparente
$\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Solución azul rey con un precipitado color marrón. Después de unos minutos la coloración azul desaparece.	Solución color rosa claro.	Color rosa claro sin cambio aparente.
$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	Solución viscosa color marrón.	Solución anaranjado claro.	Solución amarillo claro.
AgNO_3	Solución viscosa color café	Solución transparente sin cambio aparente.	Formación de un precipitado blanco.

Es evidente que por el cambio de color observados y los productos obtenidos como precipitados, se puede predecir la formación de nuevos compuestos en donde los derivados obtenidos del ácido carminico probablemente se han unido al metal en cuestión. El siguientes paso en este trabajo que se encuentra en su primera etapa es optimizar las reacciones probadas y realizar a los productos obtenidas los análisis pertinentes para su caracterización.

CONCLUSIONES

De acuerdo con estos primeros resultados obtenidos en los ensayos realizados, es posible predecir que existe una gran posibilidad de que ácido carminico se coordine a los metales utilizados en forma de sales. Es importante mencionar que hay mucho aun por realizar en este trabajo, como realizar reacciones químicas con sales de otros metales así como caracterizarlos con la aplicación de técnicas espectroscópicas que nos permitan elucidar con mayor precisión su estructura química y de esta forma contribuir al conocimiento de la química del ácido carminico y poder explotarla en beneficio de la humanidad.

BIBLIOGRAFÍA

- Lloyd, A. (1980), *Food Chem.* S, 91.
- Fester, G. (1942) *C. A.* 36, 5722; (1941), 35, 64699; (1954), 48,6700i; (1953), 47, 10232a.
- Limaylla, C. (1985), trabajo presentado en el I Congreso de Tuna y Cochinilla, Perú.
- Dragulescu, C., Simionescu, T., Policic, S. (1966) *C. A.* 64, 6078; (1972), 77, 42700y.
- Gamboa, N. (1988). Tesis para optar el título de Licenciado en Química, PUCP, Lima.
- Overeem, J., Van der Kerk, G. (1964), *Recueil Trav. Chim.* 83, 1023.
- Leymann, W. (1885) *Ber.* 18, 3180.
- Dimroth, O., Kerkovius, B., Weuringh, G., Holch, L. (1913), *Ann.* 399, 1.
- Liebermann, C., Liebermann, H. (1914), *Ber.* 47, 1213.
- Dimroth, O., Kiimmerer, H. (1920). *Ber.* 53B, 471.
- Liebermann, C., Liebermann, H. (1909), *C. A.* 3, 2431.

2016
Pachuca, Hidalgo

51° Congreso Mexicano de Química
35° Congreso Nacional de Educación Química

ESTUDIO COMPARATIVO DE LA EXTRACCIÓN DE PEREZONA EMPLEANDO DIFERENTES FUENTES DE ACTIVACIÓN.

Andrea Karen Vázquez Cabañas¹; Armando Martínez González¹, René Gerardo Escobedo González¹, Julián Cruz Olivares², Juan Nava Serrano³, David Corona Becerril⁴, René Miranda Ruvalcaba¹

¹Departamento de Ciencias Químicas, Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán, Universidad Nacional Autónoma de México, Av. 1ro de Mayo s/n, Colonia Santa María las Torres, Cuautitlán Izcalli, Estado de México, 54740, México. andykarenina@gmail.com; armandomtquim@gmail.com ²Universidad Autónoma del Estado de México, Facultad de Química paseo Colon esq. Paseo tollocan S/N Col. Residencial Colon. CP. 501020, Toluca, Estado de México, México. E-mail: jcruzo@uaemex.com ³Escuela Nacional de Ciencias Biológicas, Instituto Politécnico Nacional, Casco de Santo Tomas, México DF, C.P. 11340, E-mail: hebeclada@gmail.com. ⁴Centro Conjunto de Investigación en Química Sustentable UAEM-UNAM, Carretera Km. 14.5, Unidad San Cayetano, 50200, Toluca - Atlacomulco, Toluca de Lerdo, Méx, Email:dcoronab@auemex.mx.

Resumen

El presente trabajo, fue desarrollado considerando la filosofía de la química verde, incidiendo particularmente en el principio 6. Al respecto, se informan los resultados de un estudio comparativo sobre la extracción de perezona, de la raíz del espécimen vegetal *Acourtia matudae*, lo anterior mediante el empleo de diversas formas de activación: irradiación con infrarrojo cercano y microondas, ultrasonido y tratamiento térmico convencional. Agradecimientos PAPIIT-UNAM IN221514.

Introducción

La perezona o ácido pipitzaico, es una quinona sesquiterpénica (Figura 1), la cual está reconocida como el primer metabolito secundario aislado en el nuevo mundo, lo anterior por Leopoldo Río de la Loza², a partir de un espécimen del género *Perezia* (actualmente *Acourtia*), la cual es considerada como un molécula importante dado lo siguiente: por varios estudios estructurales y biológicos, así como por su reactividad (vg, su transformación en pipitzaoles³ e isoperezona⁴, y por varios acercamientos verdes⁵), su elucidación⁶ estructural (NMR); siendo conveniente mencionar su uso como pigmento⁷ y en especial se desea resaltar varios de sus efectos farmacológicos^{8,9,10}.

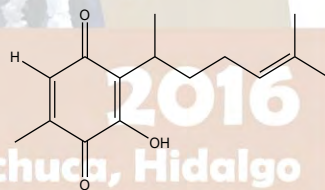


Figura 1

La química verde, tiene un conjunto coherente de doce principios (Protocolo) que promueven el desarrollo de procesos de producción y transformación que no contaminen, que sean respetuosos con el ambiente y que preserven al máximo los recursos naturales. Desde principios de la década de 1990, este paradigma ha adquirido mayor relevancia hasta la fecha como una filosofía científica^{3,4}.

La mayoría de los procesos químicos, utilizan fuentes de energía térmica que se originan a partir de combustibles fósiles. Vale la pena señalar que el Principio 6 (eficiencia energética, indica que las necesidades energéticas deben ser consideradas en relación a sus impactos ambientales y económicos, buscando minimizar su consumo). Por lo tanto, con el fin de minimizar los requisitos de energía, se deben tener diferentes enfoques para que se investiguen nuevas posibilidades y hacer que la entrada de energía en los sistemas químicos sea lo más eficiente posible⁴. En este sentido la química verde actualmente se ocupa además de modificar procesos previamente establecidos, adecuándolos dentro de su protocolo. Es importante resaltar que recientemente se ha hecho destacar el uso de la irradiación infrarroja¹², ultrasonido y microondas en la extracción de productos naturales, contribuyendo así a un acercamiento verde a los procesos de extracción. Con lo anterior mencionado el objetivo del trabajo es generar nuevos procesos verdes para la extracción de perezona.

Metodología

Se realizó el estudio comparativo de la extracción de la perezona del espécimen vegetal *Acourtia matudae* (Colectada en la Sierra de Guadalupe del Municipio Coacalco de Berriozábal en las coordenadas: ladera oeste del cerro norte 1935.955 oeste 9905.424s elevación 9110 pies). Todos los experimentos se realizaron

usando 5g de muestra previamente seca y molida en presencia de 30 ml hexano. Se realizó la extracción, por triplicado, con cada fuente de activación como se describe a continuación.

INFRARROJO CERCANO: Se utilizó un equipo *Flavor wave* con temperatura mínima disponible en el equipo (121°C), en periodos de irradiación y reposo de 5 minutos. Considerando tiempos finales de irradiación de 15 y 30 minutos.

ULTRASONIDO: Se utilizó un equipo de ultrasonido Bransonic 1510R-DTH con tina y regulador de temperatura a una frecuencia de 40 KHz, manteniendo una temperatura de 60°C por un periodo de 30 min y otro por 1 hr.

MICROONDAS: Se utilizó un equipo CEM discovery-sistem, sometiendo la muestra a potencias de 30 a 100 Watts y temperaturas de 50 y 60° por un lapso de 5 minutos.

REFLUJO: En el tratamiento térmico convencional se empleó una mantilla de calentamiento, así como el instrumental de vidrio comúnmente empleado en este tipo de metodología por 3 hrs.

Después del proceso de extracción, en un recipiente de vidrio limpio y seco, pesado previamente, se filtró a gravedad el extracto. Se dejó reposar con el fin de evaporar el disolvente permitiendo la concentración del extracto y nucleación de los cristales. Para realizar la cuantificación, se tomaron 30 mg del extracto de perezona y se adicionaron 10mg de un patrón 1,4- dinitrobenzono disueltos en .7 ml de cloroformo deuterado. Las muestras fueron analizadas en un equipo de resonancia magnética Varian Mercury-300 a 300 MHz, llevando a cabo la cuantificación de la perezona en base a las proporciones de las integrales del patrón y la muestra según la siguiente ecuación:

$$\text{Cantidad de perezona en muestra} = \frac{\frac{\text{integral muestra}}{\text{protones unidad de perezona}}}{\frac{\text{integral estandar}}{\text{protones estandar}}} \times \frac{\text{mg estandar}}{\text{PM estandar}} \times \text{PM de perezona}$$

Resultados y Discusión

Los resultados de los tratamientos estudiados se muestran en la figura 2, en donde, las irradiaciones con infrarrojo y el ultrasonido obtuvieron un mayor porcentaje de perezona en el extracto, en comparación con los tratamientos microondas y el térmico convencional cuyas cantidad de perezona extraída fue menores.

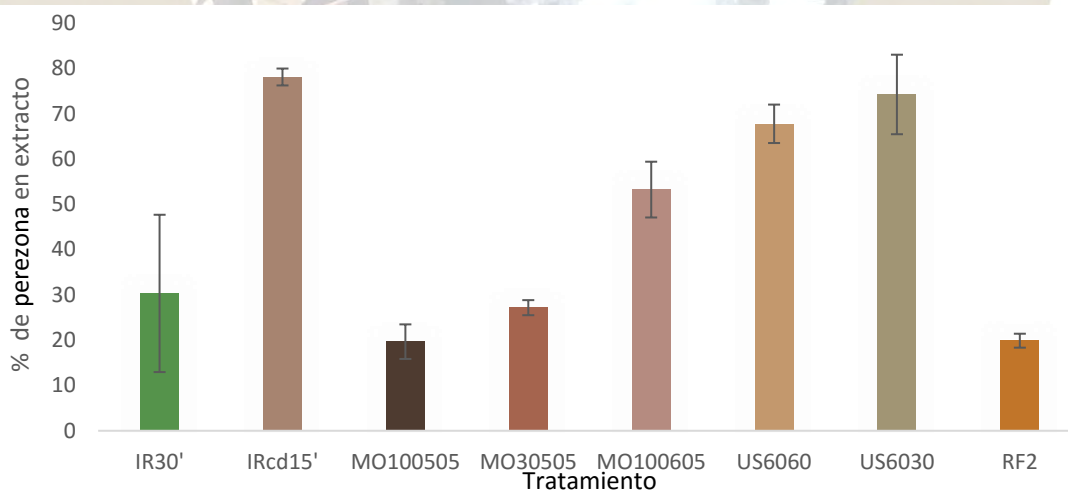


Figura 2. Gráfico comparativo de la extracción de perezona por métodos alternos de activación. Se conoce que la radiación infrarroja afecta de una manera directa las membranas celulares de los compuestos biológicos permitiendo así, una mayor extracción de los compuestos puesto que la energía adquirida provoca un estado vibratorio entre los átomos situando a la molécula en un estado vibracional excitado¹². Por otro lado, en el caso de activación por ultrasonido, esta radiación favorece la lisis celular facilitando la liberación de su contenido y por ende la extracción¹³. Teniendo en cuenta que estos dos métodos antes mencionados permiten una mayor interacción entre el disolvente y los compuestos a extraer, se espera que la cantidad de extracto sea mayor en comparación al el tratamiento térmico convencional el cual requiere de tiempos de extracción prolongados y los rendimientos obtenidos son bajos.

En contraste con el infrarrojo y el ultrasonido, la activación por microondas resultó en una cantidad de perezona menor, esto puede explicarse a que la radiación de las microondas es absorbida más fácilmente por los disolventes polares, permitiendo así que estos interactúen sencillamente con la muestra, en el caso del hexano, este disolvente es poco polar, por lo que no absorbe con tanta facilidad la radiación de las microondas y por lo tanto la eficiencia de la activación se ve disminuida. En comparación con el tratamiento térmico convencional la cantidad de perezona extraída con el uso de las microondas es estadísticamente similar y requiere un menor tiempo.

Para evaluar la presencia de diferencias significativas entre las cantidades de perezona obtenidas por los distintos tratamientos se realizó un análisis estadístico con la prueba de Tukey empleando un intervalo de confianza del 95%. Los resultados de este tratamiento estadístico determinó que los métodos de IRcd15', US6030, US6060, MO100605, son los que tienen una mayor cantidad de perezona extraen en comparación al tratamiento convencional.

Conclusiones

Cumpliendo con el protocolo de la química verde más enfocados en el principio 6, se realizó el estudio comparativo de la extracción de perezona mediante el empleo de fuentes alteras de activación, utilizando como referente el tratamiento térmico convencional. El método de microondas en comparación al convencional fue estadísticamente igual, con los menores rendimientos obtenidos, concluyendo que los métodos de activación con la radiación infrarroja y ultrasonido, siendo estos estadísticamente iguales, tuvieron mayores rendimientos por lo tanto mejor eficiencia energética puesto que se logró maximizar el porcentaje extracción de la perezona en tiempos menores.

1. Moss GP (1973) *Nomenclature of quinones with isoprenoid chain-side*. London, Department of Chemistry, Queen Mary University of London, <http://www.chem.qmul.ac.uk/iupac/misc/quinone.html> (accessed on 11 May 2015).
2. Río de la Loza L (1911) Discurso pronunciado por el catedrático de química médica de la Escuela de Medicina (Noviembre 23, 1852). In: Noriega JM (Compiler), *Escritos de Leopoldo Río de la Loza*, Imprenta de Ignacio Escalante, México, 94-100.
3. (a) Nathan-Joseph P, Mendoza V, García E (1989) The chemistry of perezone and its consequences. In *Studies in Natural Products Chemistry*, Atta-ur-Rahman, Elsevier Science Publishers, Amsterdam, vol. 5, Structural Elucidation (Part B), 763-813. (b) Sánchez IH, Yáñez R, Enríquez RG, Nathan-Joseph P (1981) A reaction mechanism change in the Lewis acid catalyzed perezone-pipitzol transformation. *Journal of Organic Chemistry*, 46, 2818-2819. (c) Sánchez IH, Basurto F, Nathan-Joseph P (1984) The stereocontrol of the perezone (perezone) to pipitzol transformation. *Journal of Natural Products*, 47, 382-383.
4. Rodríguez-Hernández A, Barrios H, Collera O, Enríquez RG, Ortiz B, Sánchez-Obregón R, Wall F, Yuste F, Reynolds WF, Yu M (1994) Isomerization of perezone into isoperezone and preparation of dihydroisoperezone. *Natural Products Letter*, 4, 133-139.
5. Martínez J, Velasco-Bejarano B, Delgado F, Pozas R, Torres Domínguez HM, Trujillo Ferrara JG, Arroyo GA, Miranda R (2008) Eco-contribution to the chemistry of perezone, a comparative study, using different modes of activation and solventless conditions. *Natural Product Communications*, 3, 1465-1468.
6. (a) Burgueño-Tapia E, Nathan-Joseph P (2000) ¹³C NMR substituent chemical shifts in hydroxyl-*p*-benzoquinones. *Magnetic Resonance in Chemistry*, 38, 39-393. (b) Burgueño-Tapia E, Nathan-Joseph P (1997) Detailed studies of perezone rearrangements. *Monatshefte für Chemie*, 128, 651-658.
7. Arellano J, Vázquez F, Villegas T, Hernández G (1996) Establishment of transformed root cultures of *Perezia cuernavacana* producing the sesquiterpene quinone perezone. *Plant Cell Reports*, 15, 455-458.
8. Enríquez R, Ortega J, Lozoya X (1980) Active components in perezia roots. *Journal of Ethnopharmacology*, 2, 389-393. (b) Alarcon-Aguilar FJ, Roman-Ramos R, Jimenez-Estrada M, Reyes-Chilpa R, Gonzalez-Paredes B, Flores-Saenz JL (1997) Effects of three mexican medicinal plants (Asteraceae) on blood glucose levels in healthy mice and rabbits. *Journal of Ethnopharmacology*, 55, 171-177. (c) de la Peña A, Izaguirre R, Baños G, Viveros M, Enríquez RG, Fernandez JM (2001) Effect of perezone, aminoperezone and their corresponding isomers isoperezone and isoaminoperezone upon in vitro platelet aggregation. *Phytomedicine*, 8, 465-468. (d) Burgueño-Tapia E, Castillo L, González-Coloma A, Nathan-Joseph P (2008) Antifeedant and phytotoxic activity of the sesquiterpene *p*-benzoquinone perezone and some of its derivatives. *Journal of Chemical Ecology*, 34, 766-771.
9. Téllez JF, Carvajal K, Cruz D, Cárabaez A, Chávez E (1999) Effect of perezone on arrhythmias and markers of cell injury during reperfusion in the

anesthetized rat. *Life Sciences*, 65, 1615-1623. **10.** Sánchez-Torres LE, Torres-Martínez JA, Godínez-Victoria M, Omar JM, Velasco-Bejarano B (2010) Perezone and its isomer isoperezone induce caspase-dependent and caspase-independent cell death. *Phytomedicine*, 17, 614-620. (b) Concepción Lozada M, Soria-Arteche O, Ramírez Apan MT, Nieto-Camacho A, Enríquez RG, Izquierdo T, Jiménez-Corona A (2012) Synthesis, cytotoxic and antioxidant evaluations of amino derivatives from perezone. *Bioorganic and Medicinal Chemistry*, 20, 5077-5084. **11.** Anastas, P. T.; Warner, J. C., Green Chemistry: theory and Practice, Oxford University Press, New York, (1998). **12** Escobedo, R., Miranda, R., & Martínez, J. (2016). Infrared Irradiation: Toward Green Chemistry, a Review. *International journal of molecular sciences*, 17(4), 453. **13** Mranda Ruvalcaba, René, Prácticas de laboratorio de Química Orgánica Verde, Editorial Tecnológica de Costa Rica, 2010

Estudio comparativo de la extracción de perezona empleando diferentes fuentes de activación.

Andrea Karen Vázquez Cabañas¹; Armando Martínez González¹, René Gerardo Escobedo González¹, Julián Cruz Olivares², Juan Nava Serrano³, David Corona Becerril⁴, René Miranda Ruvalcaba¹

¹Departamento de Ciencias Químicas, Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán, Universidad Nacional Autónoma de México, Av. 1ro de Mayo s/n, Colonia Santa María las Torres, Cuautitlán Izcalli, Estado de México, 54740, México. andykarenina@gmail.com; armandomtquim@gmail.com ²Universidad Autónoma del Estado de México, Facultad de Química paseo Colon esq. Paseo tollocan S/N Col. Residencial Colon. CP. 501020, Toluca, Estado de México, México. E-mail: jcruzo@uaemex.com ³Escuela Nacional de Ciencias Biológicas, Instituto Politécnico Nacional, Casco de Santo Tomas, México DF, C.P. 11340, E-mail: hebeclada@gmail.com. ⁴Centro Conjunto de Investigación en Química Sustentable UAEM-UNAM, Carretera Km. 14.5, Unidad San Cayetano, 50200, Toluca - Atlacomulco, Toluca de Lerdo, Méx, Email: dcoronab@auemex.mx.

Resumen

El presente trabajo, fue desarrollado considerando la filosofía de la química verde, incidiendo particularmente en el principio 6. Al respecto, se informan los resultados de un estudio comparativo sobre la extracción de perezona, de la raíz del espécimen vegetal *Acourtia matudae*, lo anterior mediante el empleo de diversas formas de activación: irradiación con infrarrojo cercano y microondas, ultrasonido y tratamiento térmico convencional. Agradecimientos PAPIIT-UNAM IN221514.

RECICLADO DE PAPEL EN LA ERA DE LA NANOTECNOLOGÍA: 2. HIDRÓLISIS ÁCIDA DE CELULOSA RECICLADA PARA LA OBTENCIÓN DE NANOCRISTALES

Carlos S. Gaytán Rivera, Karen C. De la Cruz García, Antonia Martínez Luévanos,

Leticia Barajas Bermúdez, Rodolfo Ramos González, Catalina Pérez Berumen

Universidad Autónoma de Coahuila, Facultad de Ciencias Químicas

Blvd. V. Carranza y J. Cárdenas 25280 Saltillo, Coahuila MÉXICO.

catalinaperez@uadec.edu.mx

RESUMEN

La celulosa es el polímero natural más abundante sobre la tierra. Se estima que la naturaleza produce ente 50 y 100 millones de toneladas por año. Debido a sus numerosas y variadas propiedades (mecánicas, térmicas, barrera, acústicas, etc.), la celulosa se encuentra es el centro de atención de múltiples grupos de investigación, sobretodo en lo que se refiere a sus aplicaciones a escala nanométrica. En este trabajo se describe la segunda etapa para la obtención de nanocristales de celulosa (CNC) a partir de papel reciclado: el estudio de la hidrólisis de la celulosa para la obtención de nanocristales y su comparación con distintas fuentes de celulosa.

INTRODUCCIÓN

La celulosa es una larga cadena de moléculas de azúcar unidas que da a la madera su notable fuerza. Es el principal componente de las paredes celulares de las plantas, y el bloque de construcción básico para el papel y para muchos textiles. [1] La estructura de una fibra de celulosa se puede dividir en tres niveles diferentes: el nivel molecular, el nivel supramolecular, y el nivel morfológico. El nivel molecular de un polímero de celulosa es en el que la cellobiosa es la unidad mínima de repetición en el polímero, y donde el grupo extremo reductor puede ser un hemiacetal libre o un aldehído. El nivel morfológico consiste en la fibra de celulosa y las paredes de las células. El nivel supramolecular hace referencia a las cadenas de polímero ordenadas en las regiones cristalinas y no cristalinas debido a los enlaces de hidrógeno.

La nanotecnología ha abierto nuevas posibilidades para muchos, como lo es en los productos a base de celulosa. En 2011 la TAPPI dio a conocer un plan de trabajo para el desarrollo de normas internacionales en el trabajo de la nanocelulosa, en este se declaran las abreviaturas de las diferentes nanocelulosas: nanocristales de celulosa (CNC), nanofibrillas de celulosa (CNF), y microfibrillas de celulosa (CMF). Los nanocristales de celulosa (CNC), parten de una fibra de celulosa, donde se encuentran las regiones cristalinas y no cristalinas, que, al ser sometidas a hidrólisis ácida, se eliminan las regiones no cristalinas, permaneciendo únicamente las partes cristalinas (CNC). [2] Cabe mencionar que características tales como: rendimientos, morfología, dimensiones, cristalinidad y propiedades químicas de los CNCs, dependen de la materia prima y de las condiciones presentes durante el proceso de obtención de estos. En los recientes años se ha reportado en diversas investigaciones que el uso del baño de ultrasonido puedes ser útil en la obtención de los CNCs, ya que se ha reportado que esta técnica incrementa el porcentaje de rendimiento, pero a pesar de esto, la hidrolisis acida sigue siendo el método más común y utilizado para la obtención de los CNCs. Los CNCs han atraído considerablemente la atención científica debido a las excepcionales propiedades mecánicas, la gran área específica de superficie con la que cuentan y los beneficios ambientales que contraen cuando se habla acerca de biosensores, administración de fármacos e inmovilización enzimática. [3] El objetivo de este trabajo fue obtener CNCs mediante hidrólisis ácida utilizando como materia prima celulosa obtenida a partir de papel reciclado.

METODOLOGÍA

A partir de las pastas obtenidas en la primera parte de este trabajo, se procedió a la hidrólisis según Börjesson & Westman [1], utilizando inicialmente 8.75 ml de H₂SO₄ al 64%, por cada gramo de celulosa, a 80°C durante una hora, después de esto, se realizaron variaciones en las condiciones de la hidrólisis, modificando solamente la temperatura. Posteriormente a la hidrólisis se le agregó a cada muestra 10 veces su volumen de agua desionizada, luego cada muestra se centrifugó a 3800 rpm durante 13 min. Al término de la centrifugación se recolectaron los sólidos y dializaron, utilizado una membrana de celulosa para uso alimentario previamente lavada, para remover la acidez del sólido. Las muestras fueron caracterizadas

mediante espectroscopía infrarroja (Thermo Scientific, Nicolet iS10) y se determinó el tamaño de partícula y su distribución (NANO-flex 180° DLS Size, Particle-Matrix Microtrac) bajo las siguientes condiciones: agua como dispersante, con índice de refracción del material de 1.47, un índice de refracción de dispersión de 1.33, una viscosidad de 0.8872 cP, temperatura de 25 °C y se utilizó el modelo de cálculo general para las partículas irregulares. Se hicieron tres mediciones de 10 s cada una, fueron adoptadas y después se hizo el promedio.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La hidrólisis de las muestras de celulosa obtenida a partir del papel reciclado se llevó a cabo a diferentes temperaturas (entre 45 y 80°C), llegando a la conclusión que la temperatura más baja es mejor que las otras, como se comprobó en la bibliografía posteriormente consultada.

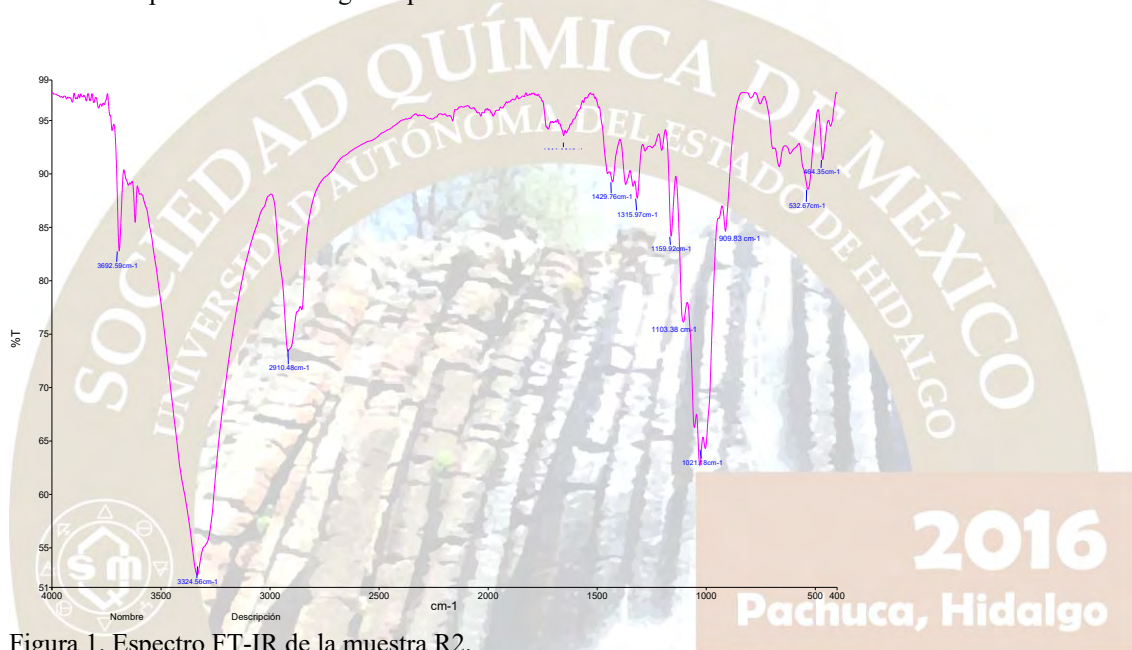


Figura 1. Espectro FT-IR de la muestra R2.

Los picos observados en la Figura 1, de 2910 y 1629 cm^{-1} están asociados con las vibraciones de estiramiento C - H y grupos O - H respectivamente. Las bandas espectrales observadas en la región de alrededor de 1647-1638 cm^{-1} se atribuyen a la flexión O - H del agua adsorbida. Las bandas de 1151 y 1105 cm^{-1} corresponden al estiramiento C - C del anillo y a las uniones C - O - C del éter glicosídico, respectivamente.

Las bandas de absorción más significativas observadas en los espectros FT-IR de todas las muestras fue a 1021 y 909 cm^{-1} , estas se asignan a las vibraciones del estiramiento del anillo de la piranosa (C - O - C) y los enlaces glicosídicos entre unidades de la glucosa en la celulosa, respectivamente. Todas las muestras mostraron también una banda de absorción ancha en la región de 3500-3200 cm^{-1} , correspondiente a la vibración de O - H libres, del estiramiento de los grupos OH en las moléculas de celulosa. Los espectros FT-IR de nanocelulosa extraídos de las diferentes muestras son idénticas, y no existen diferencias significativas entre las mismas.

Caracterización mediante NanoZS

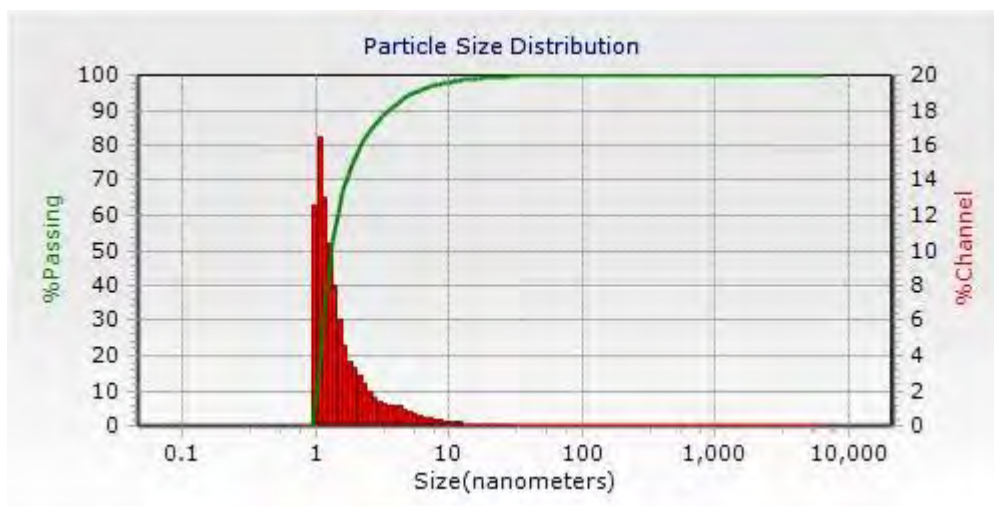


Figura 2.

BIBLIOGRAFIA

- [1] <https://www.particle-metrix.de/en/applications/articles-colloid-analysis/printer-ink-nanosize-measurement-using-nano-flexr-particle-size-analyzers.html>
- [2] *Cellulose*, 2015, 22, 1075–1090.
Utilization of various lignocellulosic biomass for the production of nanocellulose: a comparative study
Deepa, B., Abraham, E., Cordeiro, N. Mozetic, M., Mathew, A.P., Oksman, A.P., Faria, M., Thomas, S., Pothan, L.A.
- [3] Extraction and characterization of nanocellulose structures from raw cotton
Linter João Paulo Saraiva Moraisa,, Morsyleide de Freitas Rosab, Men de sá Moreira de Souza Filhob, Lidyane Dias Nascimentoa, Diego Magalhães do Nascimentob, Ana Ribeiro Cassalesb
Carbohydrate Polymers 2013, 91 229– 235.

RECICLADO DE PAPEL EN LA ERA DE LA NANOTECNOLOGÍA: I. IMPLEMENTACIÓN DE UN PROCESO ROBUSTO DE DESTINTADO PARA LA OBTENCIÓN DE NANOCRISTALES DE CELULOSA

Armando Banda Gámez, Mariano Sifuentes Treviño, Antonia Martínez Luévanos,

Leticia Barajas Bermúdez, Aidé Sáenz, Catalina M. Pérez Berumen

Universidad Autónoma de Coahuila, Facultad de Ciencias Químicas. Blvd. V. Carranza y J. Cárdenas
25280 Saltillo, Coahuila MÉXICO.

catalinaperez@uadec.edu.mx

RESUMEN

La celulosa es el polímero natural más abundante sobre la tierra. Debido a sus numerosas y variadas propiedades (mecánicas, térmicas, barrera, acústicas, etc.), la celulosa se encuentra en el centro de atención de múltiples grupos de investigación, sobretodo en lo que se refiere a sus aplicaciones a escala nanométrica. En este trabajo se describe la primera etapa para la obtención de nanocristales de celulosa (CNC) a partir de papel reciclado: el estudio del destintado por flotación de papel reciclado mediante un sistema simple y económico.

INTRODUCCIÓN

Se estima que, en México, se producen 22 millones de toneladas de papel al año, y que poco más del 80% se recicla. El proceso para reciclar papel es en teoría bastante sencillo, pero tiende a ser más complejo en función del producto final que se busque.¹

El reciclado de papel es una de las formas de reciclar más benéficas para el medio ambiente, en gran parte por el coste medioambiental que tiene obtenerlo.² El papel reciclado de fibras largas de celulosa (tales como papel de oficina) tiene mayor flexibilidad para el reciclado, ya que puede ser utilizado para producir nuevos productos de papel o con fines de reciclaje que utilizan cualquiera de las fibras largas o cortas. El papel recuperado con fibras de celulosa cortas (como periódicos) sólo pueden ser reciclados en otros productos que utilizan las fibras cortas de celulosa. Por esta razón, el papel recuperado con fibras largas es generalmente de mayor valor que el papel recubierto con fibra corta.³ La producción de nanocristales de celulosa constituye una forma más para el aprovechamiento de la celulosa en forma de papel, que actualmente se produce de una manera descomunal, para así poder darle un posterior uso, ya que se requiere de esta materia prima para la producción de los mismos, para usarlos en diversas aplicaciones.⁴ Los nanocristales de celulosa (CNC) constituyen un material con grandes y asombrosas cualidades, del cual también se compara su resistencia a otros materiales existentes no procedentes de una fuente orgánica.⁵ El uso de la nanocelulosa se enfoca principalmente a áreas clínicas, farmacéuticas, alimenticias, electrónicas y un sin fin de áreas de uso, hoy en día se cuenta con materiales hechos a partir de los mismos y va en aumento su uso.⁶ Se busca así mismo que estos materiales sean amigables con el medio ambiente y que tengan un origen biológico, ya que esto les otorga una ventaja comparativa frente a los materiales usualmente empleados como las cerámicas, metales y polímeros.⁷

En este trabajo se pretende realizar la primera etapa en la obtención de nanocelulosa a partir de papel de desecho. Esta primera etapa consiste en tratar de recuperar de manera fácil y rápida, la mayor cantidad posible de celulosa “limpia”, mediante flotación.

METODOLOGIA

La metodología general está basada en el trabajo reportado por Venditti⁸: pesaron 4.5 g de papel reciclado, los cuales se molieron con 1 litro de agua en una licuadora (Oster, mod. 6859) durante 2 min. Posteriormente se dividió la mezcla en dos partes de 500 ml, las cuales fueron sometidas a flotación por separado adicionando previamente otros 500 ml de agua y 5 ml de detergente líquido como agente espumante. La flotación se llevó a cabo durante 5 min recolectando al término de esta la parte líquida, y una vez recolectada se hizo pasar por un tamiz de un tamaño de malla de 0.1 mm. Finalmente se dejó secar el tamizado a

temperatura ambiente durante 48 h. A cada muestra le fue determinado el índice de blancura (espectrofotómetro GretagMacbeth ColorEye® XTS), y caracterizado por espectroscopia infrarroja (Thermo Scientific, Nicolet iS10).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La molienda del papel se llevó a cabo a fin de obtener un material homogéneo disperso en una gran cantidad de agua y asegurar un mejor destintado del material. La tecnología de la flotación se utiliza en el destintado del papel para remover los contaminantes hidrofóbicos (tales como toner y tintas) de la pulpa resultante. La espuma generada en el recipiente es la fracción rica en componentes hidrofóbicos, y se recuperó la fracción hidrofílica restante en el vaso de la flotación. Esta fracción fue entonces tamizada para recuperar los sólido y eliminar la mayor parte del agua. Se dejaron secar a temperatura ambiente (considerando que es la primera etapa para la obtención de los nanocristales, el secado completo no era adecuado).

Una forma de medir de manera indirecta la eficiencia del destintado, fue determinar el índice de blancura de las pastas obtenidas. En la tabla 1 se observan las fotografías de cada muestra, un blanco y el papel reciclado sin ningún tratamiento, además de los diagramas de cromaticidad de espacio de color $L^*a^*b^*$.

Tabla 1. Imágenes y diagramas de cromaticidad de espacio de color $L^*a^*b^*$ de las muestras obtenidas por flotación.

Papel Blanco	R1	R2	R3	Papel Reciclado

Se observan diferencias significativas a simple vista en las tonalidades de las muestras tratadas y el papel reciclado. La blancura de las pastas recuperadas fue de 95.82%, 97.51% y 98.55% para las muestras R1, R2 y R3 respectivamente, comparados con una blancura del 100% de la hoja blanca inicial (la blancura para la pasta sin purificar fue de 59.87%) (Gráfica 1).



Gráfica 1. Comparación de blancura entre R1, R2 y R3.

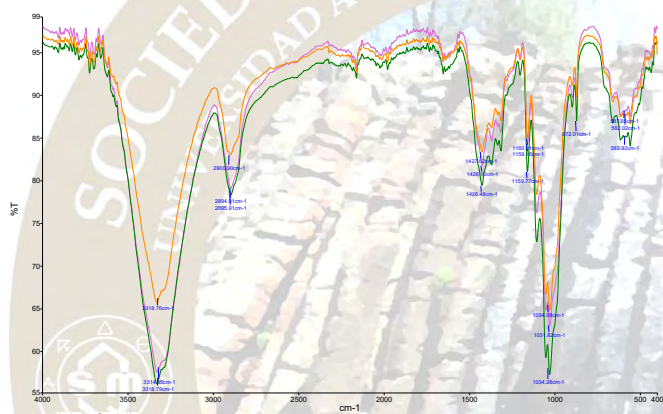
Como se puede observar en la gráfica anterior, la blancura incrementa conforme aumentó la concentración de papel por mililitro de espumante, de acuerdo a la tabla 2.

Tabla 2. Relación de concentraciones y rendimientos.

	Concentración <i>n</i> papel / agua	Relación papel / jabón	Rendimiento
R1	1.14 g/l	0.114 g/ml	8%
R2	2.25 g/l	0.225 g/ml	44%
R3	10.00 g/l	2.00 g/ml	42%

De igual manera, la pasta fue recuperada en mayor cantidad, conforme se incrementó la concentración de papel, esto debido probablemente debido a un efecto mecánico producido por la formación más rápida de una capa de pasta sobre el tamiz (que impide el paso de fibras más pequeñas como en el caso de soluciones más diluidas).

Para complementar el análisis de estas muestras, se realizó un espectro infrarrojo utilizando un dispositivo ATR, logrando distinguir las señales características de la celulosa en todas las muestras (Figura 1).



FTIR-ATR de las pastas.

2016
Pachuca, Hidalgo

Figura 1. Comparación de espectros

CONCLUSIONES

Se demostró que es posible obtener una pasta de celulosa suficientemente limpia (de acuerdo a los diagramas de cromaticidad de espacio de color L*a*b*), mediante un proceso fácil, rápido y bastante económico de destintado por flotación. Des esta manera, las muestras así obtenidas pueden ser utilizadas directamente en la segunda etapa, para obtener nanocelulosa cristalina.

REFERENCIAS

- [1] Bustos, D. Reciclaje de papel en México, <http://www.ciceana.org.mx/contenido.php?cont=398>, consultado el 3 de junio de 2016.
- [2] Inforeciclaje, <http://www.inforeciclaje.com/reciclaje-papel.php>, consultado el 3 de junio de 2016.
- [3] El reciclaje <http://elreciclaje.org/content/reciclaje-de-papel>, consultado el 3 de junio de 2016.
- [4] Pérez, M.A. *Nanocelulosa* <http://blogthinkbig.com/nanocelulosa-grafeno-material-prodigio/>
- [5] <http://noticiasdelaciencia.com/not/9448/nanocristales-de-celulosa-inesperado-material-ecologico-para-multiples-usos-tecnologicos/> consultado el 5 de junio de 2016.
- [6] <http://www.blog.biolandia.es/nanocelulosa/>, consultado el 5 de junio de 2016.
- [7] Lozano Teurel, J.A. <http://blogs.laverdad.es/jalozate/2014/02/03/los-cristales-de-celulosa-un-posible-nuevo-acero-vegetal/> consultado el 5 de junio de 2016.
- [8] Venditti, R.A. *J. Chem. Educ.* **2004**, *81*, 693.

FENILBORÓNATOS DERIVADOS DE PEREZONA OBTENIDOS MEDIANTE UN ACERCAMIENTO VERDE

Armando Martínez González¹, Andrea Vázquez Cabañas¹, René Escobedo González¹, Javier Pérez Flores², Vladimir Carranza Téllez³, David Corona Becerril⁴, René Miranda Ruvalcaba¹.

¹Departamento de Ciencias Químicas, FES-Cuautitlán-UNAM, Av. 1ro de Mayo s/n, Colonia Santa María las Torres, Cuautitlán Izcalli, Edo de México. C.P. 54740. ²Instituto de Química Laboratorio de Espectrometría de Masas, UNAM, Circuito Exterior, CU, Coyoacán, D.F, México, C.P.04510. ³Laboratorio de espectrometría de masas, Centro de Química ICUAP, BUAP, Puebla México C.P. 72570. ⁴Centro Conjunto de Investigación en Química Sustentable UAEM-UNAM, Carretera Km. 14.5, Unidad San Cayetano, 50200, Toluca - Atlacomulco, Toluca de Lerdo, Méx. armandomtquim@gmail.com.

Resumen

En el presente trabajo, se describe la esterificación de los ácidos, *m* y *p*-formilfenilborónicos, del *p*-fenilendiborónico y el *p*-(di (1*H*-indol-3-il) metil) fenilborónico con el diol de la perezona, incidiendo en el protocolo de la química verde; etanol como disolvente, una arcilla bentonítica como catalizador y activación mediante agitación magnética a temperatura ambiente. Agradecimiento: UNAM-PAPITT IN221514-3, DGTIC-UNAM SC15-1-IR-23, Beca Conacyt 249922.

Introducción

En la medicina tradicional mexicana las raíces del género *Acourtia* (antes *Perezia*) han sido ampliamente usadas dado que presentan interesantes propiedades farmacológicas, vg hipoglucemiante y anticancerígena, entre otras¹. Al respecto, resalta la perezona, producto natural distribuido ampliamente en las plantas de este género, siendo ella el primer metabolito secundario aislado en el nuevo mundo por el Dr. Leopoldo Rio de la Loza².

Por otro lado, los compuestos orgánicos con boro son sustancias de interés dado el carácter bioactivo de algunos de ellos; resaltando algunos ácidos borónicos, los cuales han demostrado actividades como: insecticida, fungicida, antibacteriana así como antineoplásica³, lo anterior como resultado de la localización preferencial de los compuestos de boro en tejidos tumorales. En lo particular, en años recientes se ha reportado la síntesis de moléculas híbridas de ácidos *o*, *m* y *p* formil fenilborónico-diindolilmetanos, moléculas prometedoras como agentes antineoplásicos⁴.

A su vez, la química verde recomienda el diseño de productos o procesos que reduzcan o eliminen el uso o la producción de sustancias peligrosas para el ser humano y el ambiente; siendo conveniente resaltar que este paradigma promueve la prevención del daño al ecosistema, manifestándose como una vía para contribuir al logro de un desarrollo sostenible⁵.

En relación a todo lo antes mencionado, el objetivo de este trabajo fue llevar a cabo la esterificación de los ácidos, *m* y *p*-formilfenilborónicos, del *p*-fenilendiborónico y el *p*-(di (1*H*-indol-3-il) metil) fenilborónico con el diol de la perezona, incidiendo en el protocolo de la química verde.

Metodología

Para generar las moléculas objetivo se emplearon cantidades equimolares (0.5mmol) de los ácidos (**2-5**) como sustratos y el diol de la perezona (**1**) como reactivo, con 50 mg de una arcilla bentonítica (TAFB) como catalizador, en 5 ml de EtOH como disolvente, sometiendo la mezcla de reacción en agitación magnética de acuerdo a la Figura 1. El respectivo seguimiento de los procesos se efectuó mediante cromatografía de capa fina (30 min) empleando el sistema SiO₂/70 *n*-hexano-30 AcOEt. Los productos fueron aislados y purificados por cromatografía de columna. Los productos **6-9**, fueron caracterizados por métodos espectroscópicos comunes (EM: IE, AR; RMN: ¹H, ¹³C) al respecto, como modelo, se presentan los datos espectroscópicos del producto **7** (*m*-formilfenilboroniato).RMN¹H (300MHz) CDCl₃ δppm (m,#H,Asig): 1.198(d,3H, H-9), 1.221(s,3H,H-14), 1.250 (s,3H, H-15), 1.600(m,2H,H-10),1.800(bs, 2H, H-11), 2.062(s,3H,H-7); 3.6(S,1H,H-8); 4.084(t,1H,H-12); 5.95(s,1H,OH); 7.42(d,1H,H-19); 7.8(t,1H,H-17); 7.82(s,1H,H20); 7.9(d,1H, H21). EMIE (70ev)^{m/z}(%ar) [Asig]: 396 (6) M⁺; 395(19) [M-1]⁺; 367 (73) [M-29]⁺; 338 (57) [M-57]⁺.EMAR-IE: Calculado para C₂₂H₂₅O₆B m/z calculado: 396.1744 Da; m/z observado: 396.1770 Da; Error: +6.5

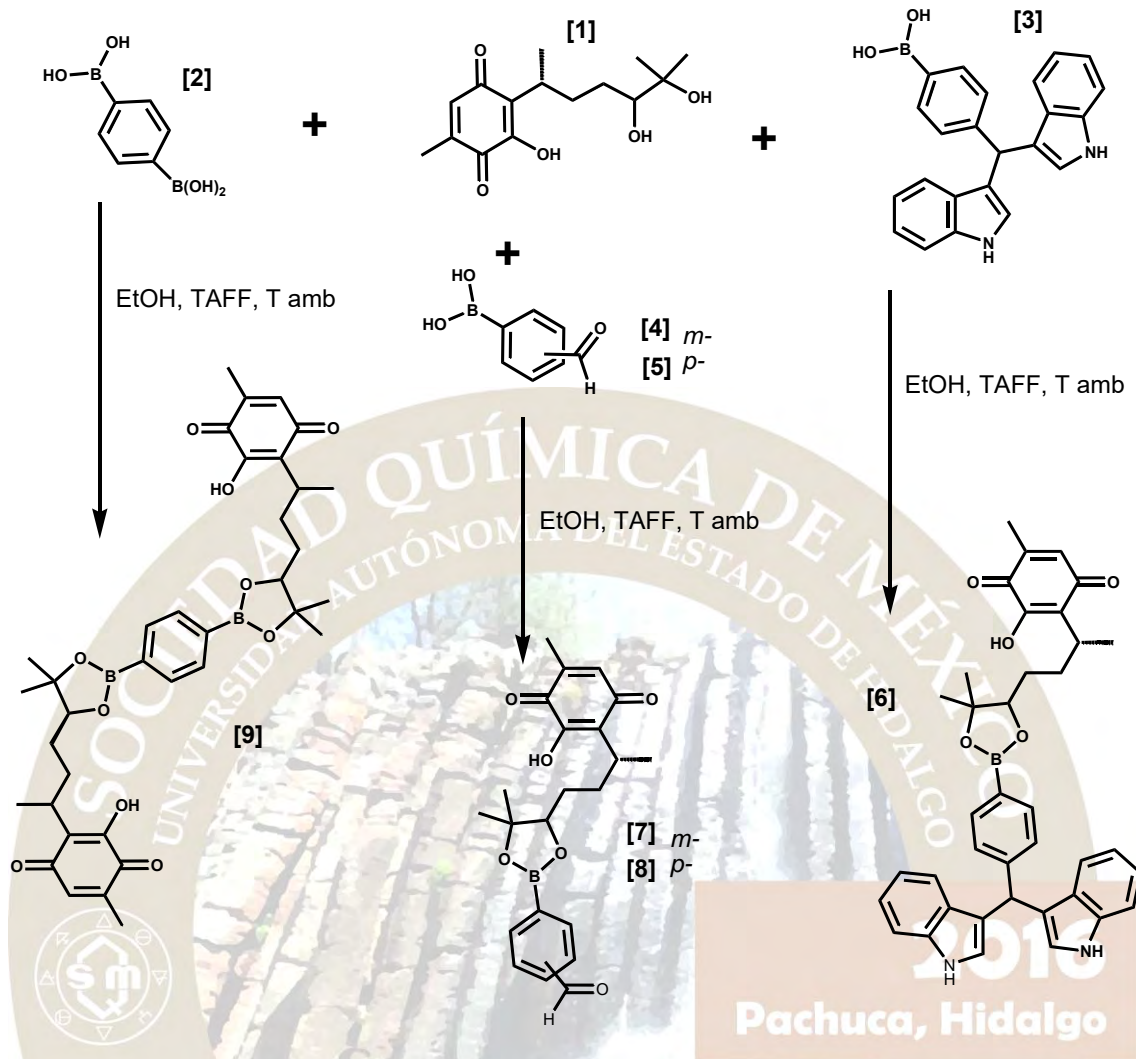


Figura 1. Esquema general de la obtención de las moléculas objetivo

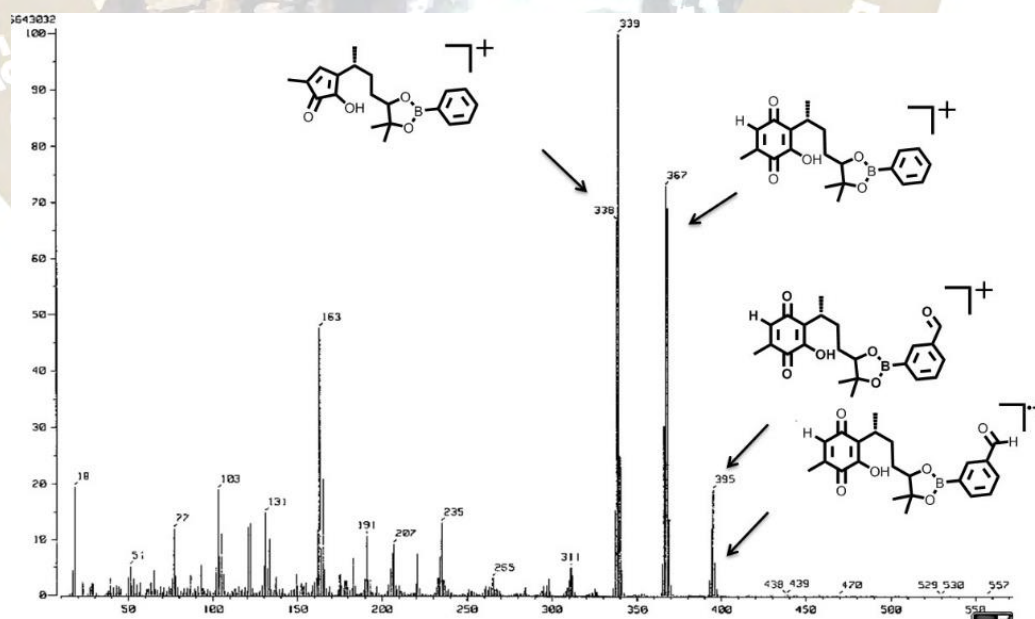


Figura 2. EMIE del compuesto (7)

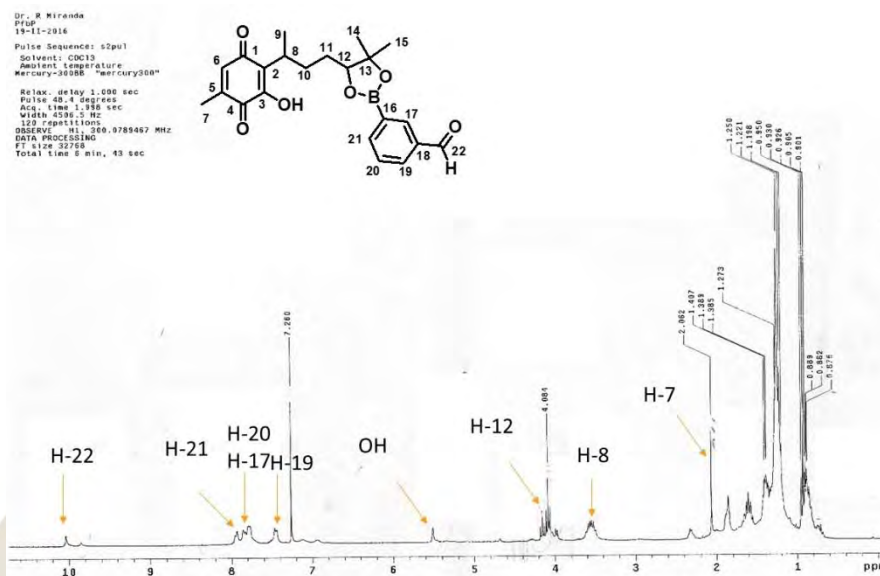


Figura 3. RMN¹H del compuesto (7)

RESULTADOS

En el EMIE del compuesto (7) se observa el ion molecular correspondiente a la estructura del ester borónico de la perezona 396 M⁺, así como el fragmento 395 [M-1] característico para las moléculas con grupos aldehído presente, además de dos fragmentos correspondientes a la descarbonilación del aldehído del ácido borónico 367 [M-29]⁺ y del anillo de la quinona 338 [M-57]⁺, fragmentos que son coherentes con el patrón de fragmentación esperado para el ester.

En el espectro de RMN¹H del compuesto (7) se observa el protón H-22 correspondiente del aldehído del boronato, los H-17 a H-21 atribuido a los hidrógenos del grupo aromático del mismo grupo, con el correspondiente sistema de espines para la *meta* sustitución. En este sentido, es posible observar entre 1 y 2 ppm los hidrógenos alifáticos correspondientes a la estructura de la perezona, así como los protones H-7 y H-8 característicos de ésta. Finalmente a 4.084 ppm H-12 protón base de oxígeno.

Discusión de resultados

Mediante un acercamiento verde, se logró sintetizar a los cuatro esteres borónicos (nuevos) de la perezona (6-9) auxiliándonos en los principios: 5 (disolvente inocuo) empleando etanol como disolvente y no tolueno como se hacía convencionalmente, el principio 6 (eficiencia energética) llevando a cabo la reacción a temperatura ambiente evitando así el uso de fuentes de activación que pudieran tener un impacto en el ambiente así como un consumo innecesario de energía. Por último, considerando el principio 9 (catálisis) se empleó un catalizador inocuo como la arcilla (TAFF). El seguimiento de los procesos se efectuó mediante cromatografía de capa fina determinando que a los 30 min la reacción finaliza. Tomando en cuenta los principios antes señalados, se logró el diseño de una síntesis ambientalmente compatible y un acercamiento verde a la síntesis de esteres borónicos. Debido a la cantidad de información obtenida, durante la exposición del trabajo se profundizara en la discusión de los resultados.

Conclusiones

Se sintetizaron cuatro esteres borónicos nuevos, de la perezona, mediante un acercamiento verde, empleando un disolvente verde, un catalizador inocuo y efectuando la reacción a temperatura ambiente; incidiendo, principalmente en los principios: 5 (disolvente inocuo), 6 (eficiencia energética) y 9 (uso de catalizadores inocuos como la arcilla TAFF); confirmando su estructura por sus correspondientes datos espectroscópicos.

Referencias

1.-R.G. Escobedo, et.al. «Characterization and comparison of perezone with some analogues. Experimental and theoretical study» *Journal of Molecular Structure*, vol. 1097, pp. 98–105, 2015; 2.-*Journal of Bioinorganic and Medicinal chemistry*, vol. 20, pp. 5077-5084, 2012; 3.-B. Velasco, J. Trujillo-Ferrata, L. H. Fabila Castillo, R. Miranda y L. E. Sanchez-Torres, *Life Sciences*, 2007, Vol. 80, pp. 1007; 4.- M. Zarco, J. Martínez, O. Noguez, G. Arroyo, I. Nicolas, T. Ramírez-Apan, J. Pérez y M. R., *Journal of chemistry*, 2013 Vol.2013. pp.1; 5.-E. Juaristi. Aplicaciones de microondas en química y en biología. México D.F., El colegio nacional, 2009.

Fenilborónatos derivados de perezona obtenidos mediante un acercamiento verde

Armando Martínez González¹, Andrea Vázquez Cabañas¹, René Escobedo González¹, Javier Pérez Flores², Vladimir Carranza Téllez³, David Corona Becerril⁴, René Miranda Ruvalcaba¹.

¹Departamento de Ciencias Químicas, FES-Cuautitlán-UNAM, Av. 1ro de Mayo s/n, Colonia Santa María las Torres, Cuautitlán Izcalli, Edo de México. C.P. 54740. ²Instituto de Química Laboratorio de Espectrometría de Masas, UNAM, Circuito Exterior, CU, Coyoacán, D.F, México, C.P.04510. ³Laboratorio de espectrometría de masas, Centro de Química ICUAP, BUAP, Puebla México C.P. 72570. ⁴Centro Conjunto de Investigación en Química Sustentable UAEM-UNAM, Carretera Km. 14.5, Unidad San Cayetano, 50200, Toluca - Atlacomulco, Toluca de Lerdo, Méx. armandomtquim@gmail.com

Resumen

En el presente trabajo, se describe la esterificación de los ácidos, *m* y *p*-formilfenilborónicos, del *p*-fenilendiborónico y el *p*-(di (1*H*-indol-3-il) metil) fenilborónico con el diol de la perezona, incidiendo en el protocolo de la química verde; etanol como disolvente, una arcilla bentonítica como catalizador y activación mediante agitación magnética a temperatura ambiente. Agradecimiento: UNAM-PAPITT IN221514-3, DGTIC-UNAM SC15-1-IR-23, Beca Conacyt 249922.



2016
Pachuca, Hidalgo

51° Congreso Mexicano de Química
35° Congreso Nacional de Educación Química

OBTENCIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE LA QUINIZARINA VÍA QUÍMICA VERDE

Mariela Alvarado García, Luis Fernando Roa de la Fuente, Nancy Romero Ceronio*

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco, División Académica de Ciencias Básicas. Carretera Cunduacán - Jalpa de Méndez km 1, Estado de Tabasco, A.P. 24, C.P. 86690. Tel (+52) (914) 3360928, e-mail: 12214066@alumno.ujat.mx, marielaalvarado201@gmail.com

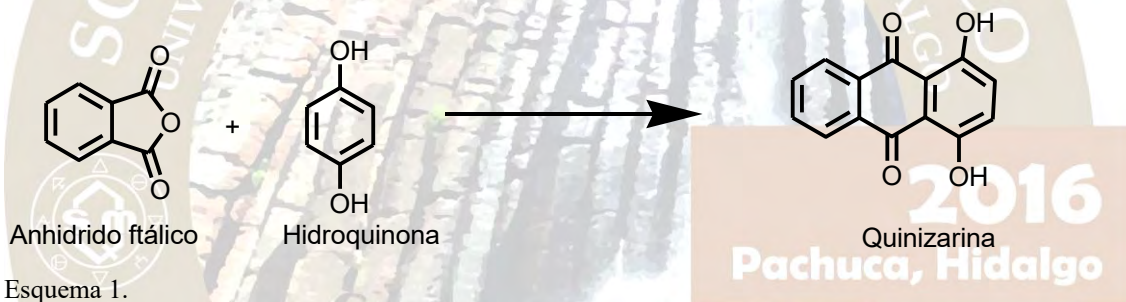
RESUMEN:

En este trabajo se presenta la síntesis y caracterización por UV-vis de Quinizarina. Esta molécula fue obtenida mediante una metodología libre de disolvente bajo los estándares de la química verde, con ello se logró obtener un compuesto con rendimientos aceptables. Además se verificó su punto de fusión por método indirecto y se realizaron pruebas de solubilidad en los solventes más comunes.

INTRODUCCIÓN:

Los colorantes ftálicos pertenecen a un extenso grupo de sustancias, empleadas para colorear tejidos, tinta, productos alimenticios y otras sustancias. En la moderna terminología industrial se aplica el concepto de colorante a los productos que contienen colorantes orgánico puro junto con agente reductores o de relleno que lo hacen mas manejable los colorantes no deben confundirse con los pigmentos, que son sustancias pulverosa de color que precian mezclarse con agente adhesivos antes de aplicarse a una superficie. [1]

El método tradicional de obtención de la quinizarina involucra calentamiento a reflujo y el empleo de disolventes. En este trabajo se presenta la síntesis de la quinizarina en ausencia de disolventes. En el siguiente esquema se muestra la reacción empleada.



Esquema 1.

EXPERIMENTACIÓN:

Se agrego a un matraz Erlenmeyer de 125ml se agrego 0.5 gramo de anhídrido ftálico, se agrego 0.743gramos de hidroquinona, posteriormente se le agrego a la mezcla 3 gotas de acido sulfúrico concentrado y se calentó en una parrilla de calefacción, con cama de arena, en ausencia de disolvente. La mezcla se agita contantemente hasta punto de fusión. Se retira la reacción y se deja enfriar por varios minutos.

El sólido obtenido se dejó enfriar por vario minutos, después se pesó, ya no se pudo monitoreo de la reacción por placa cromatografía. La purificación del compuesto se llevó a cabo mediante una recrystalización, la cual se realizó por un de disolventes (etanol). El producto obtenido fue llevado a caracterización por las técnicas espectroscopía de UV-Vis

Además se verificó su punto de fusión por método indirecto y se realizaron pruebas de solubilidad en los solventes más comunes. El espectrofotómetro utilizado para el análisis de UV-Vis fue un equipo Varia-CaryWin 300 Conc. Para la preparación de la muestra, el compuesto obtenido fue disuelto en etanol debido a que en este solvente presentó mayor solubilidad

RESULTADOS Y DISCUSIÓN:

El producto obtenido es un sólido de color rojo intenso que al ser recrystalizado produjo cristales de aproximadamente 0.5 cm de largo con un color rojo intenso. Tuvo un punto de fusión de entre 135°C con un rendimiento del 86.79%.

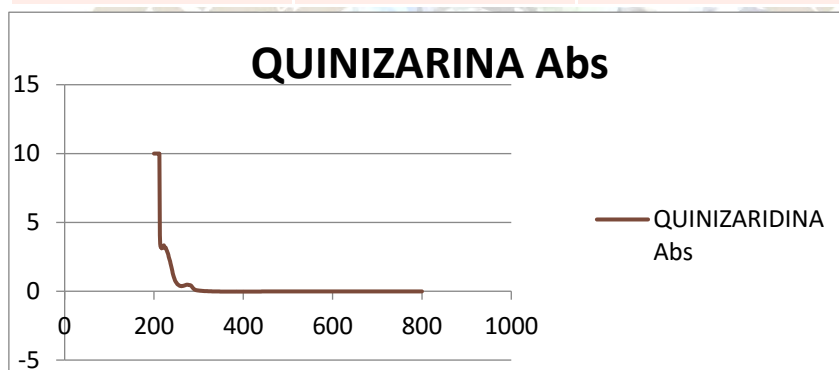
En la siguiente tabla se muestran pruebas de solubilidad a las que se sometió un 1 mg del producto obtenido en 2 mL del disolvente. Los resultados se muestran en la Tabla 1. (Prueba de solubilidad a temperatura ambiente).

Muestra	Etanol	Metanol	Hexano	CH ₂ Cl ₂	agua
Quinizarina	Soluble +++	Soluble ++	No soluble	No soluble	No soluble

QUINIZARINA en el equipo de UV-Vis muestra una máxima absorbancia en dos longitudes de onda entre los 243 nm y 353 nm, que corresponden al grupo anillo de benceno; con ello se logra corroborar que el producto obtenido de la síntesis es el esperado.

Tabla 2.-Resultados de absorbancia de la quinizarina

$\lambda_{\max 2}$	230nm	Abs	0.528
$\lambda_{\max 1}$	353 nm	Abs	0.816



CONCLUSIONES:

Con las diferentes técnicas fue posible corroborar la estructura obtenida C₁₄H₈O₄ además, se pudo identificar las principales características espectroscópicas C₁₄H₈O₄, así como el punto de fusión y su solubilidad con diferentes solventes.

Con ello se logró obtener un compuesto con alto rendimiento y su caracterización fue sencilla gracias a que las técnicas espectroscópicas, se han convertido en la herramienta principal de los químicos para la identificación de compuestos orgánicos, inorgánicos, entre otros.

REFERENCIA:

1. UNIVERSIDAD NACIONAL DEL CALLAO, FTALEINAS. Consultado el 25 de abril 2015 de: http://www.geocities.ws/todolotrabajossallo/orgaII_12.pdf
2. QUIMICA ORGANICA WORRISON THORTON. LEROY G. WADE. 2007
3. QUIMICA ORGANICA QUINTA EDICION. PEARSON EDUCACION S.A MADRID 2004

RESULTADOS DE UNA ENCUESTA: OPINIÓN DE LOS ALUMNOS DE UN GRUPO DE DOCENCIA AL EXPERIMENTAR CON MICROESCALA

María Isabel Del Ángel Hernández¹, IBQ Saturnino Maya Ramírez², Dr. Julio César Botello Pozos², Q. Lidia Elena Ballesteros Hernández²,

M en C Marina Lucía Morales-Galicia²

¹Alumna de la carrera Química Industrial, ²Profesores adscritos al Departamento Ciencias Químicas. Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán-UNAM. Av. 1° de Mayo s/n. Santa María las Torres. Cuautitlán Izcalli Estado de México CP 54740

mmoralesg40@hotmail.com, isabeldelangell@hotmail.com

Resumen

Se muestran los resultados obtenidos de un encuesta valorada mediante redes sistémicas y escala Likert, aplicada a dos grupos de primer semestre que cursan la asignatura Laboratorio Metodología Experimental I, quienes trabajaron el experimento “Estudio cualitativo del comportamiento químico de algunas sustancias”, innovado al hacer uso de la técnica microescala. Los resultados muestran que el uso de esta técnica es adecuada para implementarse en un laboratorio de docencia y concientizar del cuidado del medio ambiente.

1. Introducción

A través de los años, el planeta ha sufrido un deterioro irrenovable; y se señala al ser humano como protagonista de este desastre ecológico, la necesidad del ser humano por cubrir sus necesidades, creó un imperio de ciencia y tecnología, sin darse cuenta del maltrato de la naturaleza.

Según Reyes-Sánchez (2012), crear una cultura disciplinaria del cuidado del medio ambiente y enseñar química verde desde el inicio de la educación escolar, favorecería a formar profesionistas conscientes y capaces de prevenir el deterioro del planeta que habitan.

Así que implementar dentro de las escuelas proyectos orientados al cuidado del medio ambiente, donde las nuevas generaciones pongan en práctica el valor que deben dar al lugar que habitan, generar proyectos que cumplan el objetivo de los procesos químicos y al mismo tiempo cumplan con las necesidades del cuidado ambiental, es ineludible para generar nuevas costumbres que con el tiempo se convertirán en hábitos, tómesese en cuenta que serán estas nuevas generaciones de niños y jóvenes quienes en el futuro serán los encargados de resolver la problemática ambiental (Francisconi, A. 2011).

2. Método

El experimento “Estudio cualitativo del comportamiento químico de algunas sustancias” se innovó a la técnica microescala y se emplearon cuatro principios de química verde: *1-Prevención, 3.- Síntesis químicas menos peligrosas, 6.- Diseños procesos con eficiencia energética, 12.- Químicos seguros para prevenir accidentes*. Dicha innovación consistió en mezclar tres gotas de disoluciones de nitratos metálicos (0.1M) con tres gotas de disoluciones ácidas, básicas o salinas (0.1M), y se observó su comportamiento químico a temperatura ambiente y elevada (horno de microondas convencional).

Se elaboraron tablas comparativas que contienen información de datos teóricos y experimentales: fórmulas de los nitratos metálicos, fórmulas de las disoluciones ácidas, básicas y salina, ecuaciones químicas, datos reportados en la literatura de cada reacción a temperatura ambiente y a temperatura elevada.

Posteriormente con la autorización de los profesores que imparten la asignatura mencionada, se aplicó el experimento a dos grupos de alumnos con la variante que uno fue en semestre non (MD), alumnos que cursan por primera vez la asignatura; y otro en semestre par (MI), alumnos que cursaron por segunda ocasión la asignatura.

Finalmente se aplicó una encuesta, con el propósito de saber si la técnica microescala es adecuada para implementarla en un laboratorio de docencia.

3. Material

Se prepararon kits de trabajo, se seleccionó el material para cada kit, se colocó el material dentro de un estuche de plástico, para ser entregados uno por equipo.

12 tubos de ensaye 40 mm x 7mm, 1 agitadores de 100 mm x 1.0 mm, 1 pesasustancias, 1 pipeta graduada de 1 mL, 18 pipetas tipo Pasteur, 1 pipeta tipo Beral, 2 vasos de precipitados de 5mL, 1 matraz volumétricos de 5mL, 1 vaso de precipitados de 10 mL, 1 manguera de hule látex de 2 mm de diámetro, 1 espátulas de doble lado, 1 émbolo de jeringa de plástico para insulina, 1 escobillón, 1 gradilla 12.3 cm x 3.8 cm, 1 piseta, 1 pinzas para tubo de ensaye.

4. Discusión de resultados

Grupo MD

Los resultados de la encuesta aplicada al grupo MD se valoraron mediante redes sistémicas. Las respuestas fueron colocadas en categorías (Cantidad, Tiempo, Tamaño y Conocimiento) y subcategorías (Adecuadas, Inadecuadas y No Contestaron) finalmente se obtuvo el porcentaje a cada MD; para su análisis se realizó la siguiente Tabla I.

TABLA I.- RESULTADOS DE LA ENCUESTA APLICADA AL GRUPO MD.			
CATEGORÍA	MD	PREGUNTA	SUBCATEGORÍAS
			%
			Ad / Ind / NC
CANTIDAD	MD1	Considera que la cantidad de reactivo analítico es	81.25/0/18.75
	MD2	Tiempo de preparación de disoluciones	31.25/31.2/37.5
TIEMPO	MD3	Tiempo en la totalidad de la experimentación	31.25/25/43.75
	MD4	Tiempo y forma de calentamiento	87.5/0/12.5
	MD7	Tiempo de discusión de resultados	62.5/31.25/6.25
TAMAÑO	MD5	El tamaño del material fue	56.25/43.75/0
	MD6	Manejo del material a microescala	31.25/25/43.75
	MD9	Observación y tipos de precipitados en los tubos a microescala	62.5/25/12.5
CONOCIMIENTO	MD8	Comprensión del experimento	62.5/37.5/0
	MD10	Posee conocimientos previos para efectuar una reacción en el laboratorio.	53.12/31.25/15.62
	MD11		

Tabla I.- Porcentajes de los resultados finales de la encuesta aplicada al grupo MD, evaluada mediante redes sistémica, para conocer la opinión de los alumnos, que tan adecuada es aplicar la técnica microescala en un laboratorio de docencia

En la categoría Cantidad, la tabla mostró que los alumnos comprendieron el primer principio de la química verde: *Prevención. Es mejor prevenir la generación de residuos, que tratarlo o eliminarlo después de haberlo generado*, al utilizar cantidades pequeñas de reactivo analítico con 81.25%, mientras que el 18.75% no contestaron.

Para la categoría Tiempo, los alumnos comprobaron una de las ventajas que brinda la microescala: ahorro de tiempo, lo cual se visualiza en MD2 y MD3 donde se obtuvo el 31.25%. En cuanto al tiempo dedicado a la discusión de resultados, MD7, fue del 62.5%. En referencia al tiempo y forma de calentamiento (MD4 87.5%), reveló que los alumnos son capaces de emplear nuevos métodos (horno de microondas) para el cuidado del medio ambiente, al aplicar el sexto principio de química verde, *Diseños de procesos con eficiencia energética*. En la categoría Tamaño, MD5 56.75%, el resultado obtenido refleja que más de la mitad de alumnos les pareció adecuado el tamaño de material. Asimismo, no tuvieron problemas para hacer reaccionar las disoluciones y observar los cambios químicos en tubos de ensaye pequeños, por lo tanto, ahondaron en otro principio de la química verde: *Síntesis químicas menos peligrosas, los métodos de síntesis deberán ser diseñados para utilizar y generar sustancias que presenten baja o nula toxicidad, tanto para el ser humano, como para el ambiente*, cómo se observa en el ítem MD9 62.5%. El ítem MD6 31.25%, mostró que los estudiantes carecen de habilidad motriz para el manejo del material a microescala. En la categoría Conocimiento, MD10 y MD11, mostró que por lo menos el 50% de los alumnos adquieren cierto interés por investigar previamente la importancia química del experimento, es decir tienen conocimiento de las sustancias que se utilizarán durante la experimentación para reducir el riesgo de accidentes, de esta manera emplean el doceavo principio de la química verde: *Químicos seguros para prevenir accidentes, es importante elegir las sustancias adecuadas para los procesos químicos y reducir la generación de vapores y con ellos el riesgo como: intoxicaciones, incendios, y explosiones*, además MD8 de 62.5% comprobó que se obtiene el mismo resultado que la técnica convencional.

Grupo MI

La información obtenida de la encuesta aplicada al grupo MI, se analizó mediante escala Likert. A cada respuesta se le asignó una puntuación: Totalmente de acuerdo (5 puntos), De acuerdo (4 puntos), Ni de acuerdo, ni en desacuerdo (3 puntos), En desacuerdo (2 puntos) y Totalmente en desacuerdo (1 punto), donde cinco corresponde a la máxima actitud y uno a la menor actitud, los resultados fueron colocados en la Tabla II.

El ítem MI1 de 4.47 reflejó que los alumnos, son capaces de vislumbrar el cuidado del medio ambiente, ya que aplicaron el primer principio de la química verde *Prevención*. De acuerdo con los valores obtenidos en MI3 3.75 los alumnos tuvieron dificultad al medir reactivos líquidos faltándoles destreza al verter una pequeña cantidad de reactivo en un vaso de precipitados pequeño y sin dificultad para los reactivos sólidos con un resultado de MD2 4.17.

Se observó una actitud favorable al tiempo otorgado a la preparación de disoluciones MD4 4.2 y en el tiempo total de la experimentación MD5 de 4.15 obtuvieron una de las ventajas de la microescala (ahorro de tiempo). En MI7 les pareció novedoso el uso de una fuente alterna de energía (horno de microondas) sobre todo por el tiempo de calentamiento de 4s comparado con el mechero Bunsen y emplear otro principio de la química verde *Diseños de procesos con eficiencia energética*.

MI8 4.4, MI9 4.3 y MI10 4.4, son ítems dirigidos hacia el manejo del material a microescala, se pudo observar que los estudiantes al realizar 72 reacciones desarrollaron habilidades motrices al manipular el material pequeño, al mismo tiempo se dieron cuenta que emplearon el tercer principio de la química verde: *Síntesis Químicas menos peligrosas* Comprensión del experimento en su totalidad MI12 con 4.1, es decir, los alumnos comprendieron que al realizar el experimento en pequeña escala no perdió el concepto químico experimental y concientizó el cuidado del medio ambiente, al aplicar la técnica microescala. El tiempo dedicado a la discusión de resultados experimentales y su comparación con los hallados en la literatura, lo encontraron insuficiente MI11 de 3.37, por lo tanto se pudo especular que los estudiantes al no estar familiarizados con la técnica microescala necesitaron de más tiempo para la experimentación.

TABLA II.- RESULTADOS DE LA ENCUESTA APLICADA AL GRUPO MI		
MI	ITEM	VALOR PROMEDIO
1	Cantidad de reactivo	4.47
2	Pesar los reactivos	4.17
3	Medir los reactivos	3.75
4	Tiempo de preparación de disoluciones	4.2
5	Tiempo para la experimentación	4.15
6	Forma de calentamiento: horno de microondas	5
7	Tiempo de calentamiento para observar un cambio	4.2
8	Tamaño del material	4.4
9	Manejo de material	4.3
10	Desarrollo de habilidades motrices	4.4
11	Tiempo de discusión de resultados	3.37
12	Compresión del experimento	4.1

Tabla II.- Resultados de la encuesta aplicada al grupo MI, evaluados con escala Likert para conocer lo adecuado

de la técnica a microescala y adaptarla a un laboratorio de docencia.

5. Conclusiones

De manera general la técnica a microescala es adecuada para implementarse en un laboratorio de docencia. Pero falta trabajar más en el desarrollo de habilidades motrices de los estudiantes para el manejo de material pequeño de laboratorio, para lo cual se propone diseñar e innovar más experimentos a microescala que consideren algunos principios de la química verde. Ya que como en el presente experimento, se pudo comprobar las ventajas que brinda la técnica a microescala para el cuidado del medio ambiente y de esta forma incursionar en la filosofía llamada química verde.

6. Bibliografía

Reyes-Sánchez, L.B., Aporte de la química verde a la construcción de la ciencia socialmente responsable, *Educación Química*, 23(2), 222-229, 2012.

Francisconi A., Educar sobre el cuidado del medioambiente, *ADN agua y medioambiente*, 20, 66, 2011.

QUÍMICA TEÓRICA Y COMPUTACIONAL (QTYC)

CHEMOINFORMATIC EXPEDITION OF THE CHEMICAL SPACE OF FUNGAL PRODUCTS

Mariana González-Medina,¹ Fernando D. Prieto-Martínez,¹ J. Jesús Naveja,¹ Oscar Méndez-Lucio,¹ Tamam El-Elimat,² Cedric J. Pearce,³ Nicholas H. Oberlies,⁴ Mario Figueroa,¹ José L. Medina-Franco^{1*}

¹Facultad de Química, Departamento de Farmacia, Universidad Nacional Autónoma de México, Avenida Universidad 3000, México City 04510, México

²Department of Medicinal Chemistry and Pharmacognosy, Faculty of Pharmacy, Jordan University of Science and Technology, PO Box 3030, Irbid 22110, Jordan

³Mycosynthetix, Inc., 505 Meadowland Drive, Suite 103, Hillsborough, North Carolina 27278, United States

⁴Department of Chemistry and Biochemistry, University of North Carolina at Greensboro, P.O. Box 26170, Greensboro, North Carolina 27402, United States

Correo electrónico: mgm_14392@hotmail.com, medinajl@unam.mx

Abstract

Fungi are valuable resources for bioactive secondary metabolites. However, the chemical space of fungal secondary metabolites has been studied only on a limited basis. Herein we report a comprehensive chemoinformatic analysis of a unique set of 207 fungal metabolites. Comparison of the molecular complexity fungal metabolites with reference data sets revealed that fungal metabolites have a high degree of complexity, are structurally diverse and have, in general, drug-like physicochemical properties. Therefore, they represent promising candidates to expand the medicinally relevant chemical space.

Introduction

Fungi-derived natural products have been an excellent source of pharmaceuticals such as antibiotics (cephalosporin), immunosuppressants (cyclosporine A), cholesterol-lowering agents (statins), and antifungals (echinocandin B) [1]. Secondary metabolic pathways provide new compounds for medical applications, which can fulfill some of the currently unmet needs of therapeutic alternatives for the treatment of diseases [2]. Despite the increasing interest in fungal secondary metabolites, out of the 1.5 to 5.5 million species of fungi only 75,000 to 100,000 species have been described [3]. A significant number of compounds with potential therapeutic relevance await discovery from the largely unexplored majority of fungal species. Of note, the chemical space of secondary metabolites, isolated from fungi, has been studied on a limited basis.

An initial effort to explore the chemical space of fungal isolates was reported by El-Elimat T. *et al* [4]. In that work, 105 compounds isolated from filamentous fungi were compared to 96 FDA-approved anticancer drugs. It was concluded that the set of fungal metabolites had a high overlap with the chemical space of anticancer drugs and given the limited number of fungal metabolites that have been tested in anticancer assays, this was an encouraging finding. Herein we expand the analysis to a larger set of 207 compounds, employing molecular fingerprints as distinct molecular representations not analyzed in the previous study. We also emphasized the evaluation of molecular complexity and implemented a novel consensus measure of structural complexity.

Methods

Prior to analysis, all data sets were curated using Molecular Operating Environment (MOE), version 2014.08[6]. The library of fungal metabolites with 207 compounds ('FUNGI') [4] was compared to the following five reference collections: 2,249 compounds based on the Flavor and Extract Manufacturers Association of the United States (FEMA) GRAS list ('GRAS') [5]; FDA drugs obtained from DrugBank containing: 76 drugs approved to treat cancer ('FDA-ONC') and 1,399 non-oncological drugs ('FDA-

NONC'); 713 drugs in clinical trials reported by the Therapeutic Target Database (TTD) ('CLINIC'), and 850 compounds from a commercial collection focused on epigenetic targets, available at Selleckchem ('GENERAL') (www.selleckchem.com). To compare the structural complexity of the data sets two established measures were used: fraction of sp³ carbons (F-sp³), computed with MayaChemTools (<http://www.mayachemtools.org/>) and the fraction of chiral centers (CCF), computed using MOE. In addition, we calculated the mean complexity (MC) as the mean of F-sp³ and CCF. For each data set, the distribution of F-sp³, CCF and MC values was obtained along with the corresponding summary statistics using the PMCMR package in R Studio[7]. Molecular ACCESS System (MACCS) keys (166-bits) were computed[8]. The distribution of the similarity values was analyzed by cumulative distribution functions (CDF) generated with MayaChem Tools (<http://www.mayachemtools.org/>) and R Studio scripts. In addition, we obtained the physiochemical profile of the FUNGI set, six properties were calculated with MOE software: hydrogen bond donors (HBD), hydrogen bond acceptors (HBA), the octanol and/or water partition coefficient (SlogP), molecular weight (MW), topological polar surface area (TPSA) and number of rotatable bonds (RTB). For each database and property, a box-plot was generated. The statistical comparison of the properties was made with R Studio. To generate a visual representation of the chemical space based on physicochemical properties, principal component analysis (PCA) was performed with the six physicochemical properties using DataWarrior, version 4. 2. 2[9].

Results and discussion

Structural complexity is an attractive criterion for the drug discovery process. Increased structural complexity, as measured by simple metrics such as F-sp³ and CCF, is associated with increased probability to reach the market and target selectivity [10]. Therefore, we measured the distribution of the structural complexity of the 207 fungal metabolites. FUNGI showed larger and statistically different CCF values than all reference data sets, FUNGI had similar F-sp³ values as FDA-NONC and both data sets exhibited higher values than FDA-ONC. Compared to GENERAL, FUNGI showed larger values of F-sp³ and CCF, demonstrating their increased structural complexity as compared to molecules typically used in high-throughput screening. An unexpected finding was that GRAS compounds had the largest structural complexity. This result and the inherent safety of GRAS chemicals for human consumption is in agreement with the general notion that large structure complexity can be associated with selectivity, and possibly, less toxicity [10]. A simple aggregated measure of molecular complexity (MC) was obtained by computing the mean of F-sp³ and CCF. According to this, FUNGI was statistically more complex than CLINIC, GENERAL, and FDA-approved drugs, in particular FDA-ONC. Interestingly, GRAS was not statistically different from FUNGI. Consistent with other metrics, the data set GENERAL was the least complex. Finally, on average, the FDA-NONC and the FDA-ONC data sets showed a different degree of complexity as captured by MC values. This suggests that complexity among approved drugs can be significantly different depending on the therapeutic indication.

Figure 1 shows all MC values mapped on a visual representation of the chemical space generated with the PCA of six physicochemical properties (see below). A color scale was implemented to highlight each data point, using MC, in which the most complex compounds were marked red, moderately complex compounds yellow and the less complex compounds were marked green. Based on the colors, GRAS contains more orange-to-red colored molecules when compared to GENERAL where most of the molecules are green. Interestingly, most of the molecules in FUNGI were yellow-to-red indicating high complexity. The analysis of molecular complexity supported the hypothesis that fungal metabolites are remarkable candidates to expand the medicinally relevant chemical space. [The profile of stereochemical complexity and 3D character makes fungal metabolites attractive compounds as drug sources with the potential to be selective and likely to succeed as future drugs](#) [10].

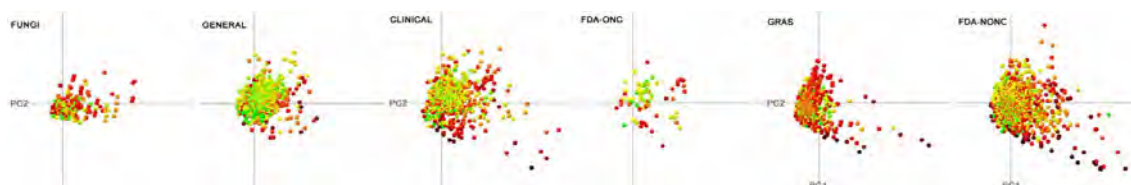


Figure 1. Visualization of the molecular complexity mapped on a representation of the chemical space generated with principal component analysis (PCA) of six physicochemical properties. The first two principal components (PCs) recover 85% of the variance. Data points are colored by mean complexity (MC) using a continuous color scale from red (more complex) to green (less complex). Each panel corresponds to the visualization of single data sets.

Analysis of the CDFs and MACCS keys fingerprints indicated that the FUNGI set was diverse with, for instance, a median MACCS/Tanimoto similarity of 0.52. Despite the fact that the FUNGI set showed the lowest structural diversity as compared to the other collections studied this work, their diversity was comparable to other natural products such as molecules from Traditional Chinese Medicine or a data set of commercially available natural products for high-throughput screening [11]. Out of the data sets compared, FDA-NONC was the most diverse followed by GRAS.

In addition to measuring structural complexity and molecular diversity using structural fingerprints, we also obtained the physicochemical profile of the FUNGI set. TPSA is an important parameter for the permeability, solubility and transport of compounds. The FUNGI set had comparable values of TPSA with FDA-ONC. Indeed, it has been suggested that TPSA is one of the key physicochemical properties that confer the drug-likeness character to natural products [12]. Regarding molecular flexibility as measured by RB, the FUNGI set was similar to GRAS, and both sets were less flexible than the other data sets. The FUNGI set was not statistically different from FDA-ONC in terms of HBA, HBD, and MW. This result is in line with the conclusions obtained in the previous work for a smaller set of fungal metabolites [4]. It is noteworthy that on average FDA-ONC drugs had higher values than FDA-NONC for most of the computed properties. In other words, there is a considerable difference in the physicochemical properties of drugs used to treat cancer and drugs approved for other indications.

2D and 3D visual representations of the chemical space based on the six properties are shown in Figure 2. The first two principal components (PCs) retrieved 85.2% of the variance, whereas 93.9% was recovered by using the first three PCs. Figure 2 shows that fungal metabolites cover similar regions of the property space of FDA-approved drugs, CLINIC and GENERAL, particularly FDA-ONC. Interestingly, most of the outliers were either molecules with many chiral carbons, or highly saturated molecules. FDA-NONC compounds showed a broader coverage of the property space. Interestingly, GRAS molecules occupy a well-defined and distinct area of the space that was associated with the smallest molecules. Fungal metabolites share pharmaceutical important physicochemical properties with the approved drugs. Even though natural products do not necessarily follow all Lipinski's Rule of Five [12], in general, the fungal isolates studied in this work fulfilled those rules.

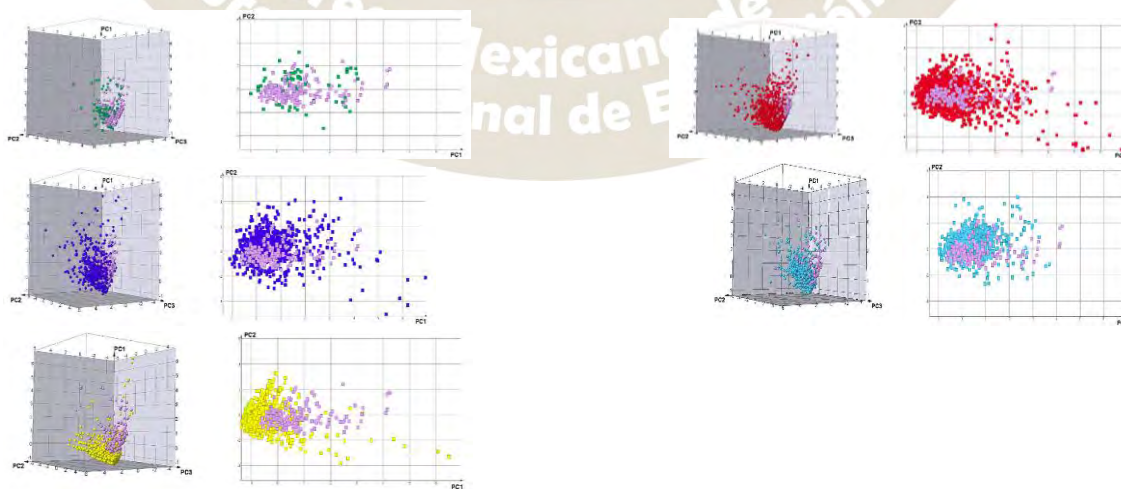


Figure 2. 3D and 2D visual representation of the chemical space of 207 fungal isolates considered in this work. The visual representation was generated with the principal component analysis (PCA) of six physicochemical properties (see text). FUNGI, purple; GRAS, yellow; FDA-ONC, green; FDA-NONC, red; CLINIC, blue; GENERAL, turquoise.

Conclusions

It was concluded that the chemical structures of fungal metabolites are complex, diverse, and with drug-like physicochemical properties; making fungal metabolites an attractive source of leads that cover novel regions of the medicinally relevant chemical space. Interestingly, GRAS compounds had the highest molecular complexity profile as measured by the fraction of sp³ carbon atoms. This result led to the hypothesis that molecular complexity could be related to compound safety i.e., low toxicity. However, considering the mean of F-sp³ and CCF as a simple measure of complexity, a similar profile of molecular complexity of fungal metabolites and GRAS molecules was observed, suggesting that both types of structures have the potential to present similar target selectivity profiles. The findings of this work have been recently published [13].

References

1. Cragg GM, Newman DJ. Natural products: a continuing source of novel drug leads. *Biochim Biophys Acta*. 1830(6), 3670-3695 (2013).
2. Muller-Kuhrt L. Putting nature back into drug discovery. *Nat Biotech*. 21(6), 602-602 (2003).
3. Blackwell M. The fungi: 1, 2, 3 ... 5.1 million species? *Am J Bot*. 98(3), 426-38 (2011).
4. El-Elimat T, Figueroa M, Ehrmann BM, Cech NB, Pearce CJ, Oberlies NH. High-resolution MS, MS/MS, and UV database of fungal secondary metabolites as a dereplication protocol for bioactive natural products. *J Nat Prod*. 76(9), 1709-1716 (2013).
5. Medina-Franco JL, Martínez-Mayorga K, Peppard TL, Del Rio A. Chemoinformatic analysis of GRAS (Generally Recognized as Safe) flavor chemicals and natural products. *PLoS One*. 7(11) (2012).
6. Molecular operating environment (MOE), version 2014.08, Chemical Computing Group Inc., Montreal, Quebec, Canada. Available at <http://www.chemcomp.com>
7. Team RDC: R Foundation for Statistical Computing, Vienna, Austria, (2011).
8. MACCS structural keys, Symyx Software, San Ramon, California, USA.
9. Sander T, Freyss J, Von Korff M, Rufener C. Datawarrior: An open-source program for chemistry aware data visualization and analysis. *J Chem Inf Model*. 55(2), 460-473 (2015).
10. Lovering F, Bikker J, Humblet C. Escape from flatland: Increasing saturation as an approach to improving clinical success. *J Med Chem*. 52(21), 6752-6756 (2009).
11. López-Vallejo F, Giulianotti MA, Houghten RA, Medina-Franco JL. Expanding the medicinally relevant chemical space with compound libraries. *Drug Discovery Today*. 17(13-14), 718-726 (2012).
12. Ganesan A. The impact of natural products upon modern drug discovery. *Curr Opin Chem Biol*. 12(3), 306-317 (2008).
13. González-Medina M, Prieto-Martínez FD, Naveja JJ, Méndez-Lucio O, El-Elimat T, Pearce CJ, Oberlies NH, Figueroa M, Medina-Franco JL. Chemoinformatic expedition of the chemical space of fungal products. *Future Med Chem*. (2016) in press.

CHEMICAL SPACE OF TETRAPEPTIDES AND CYCLIC PEPTIDES FOR DRUG DISCOVERY

Mariana González-Medina,¹ Fernando D. Prieto-Martínez,¹ Oscar Méndez-Lucio,¹ Richard A. Houghten,² José L. Medina-Franco^{1*}

¹Facultad de Química, Departamento de Farmacia, Universidad Nacional Autónoma de México, Avenida Universidad 3000, Mexico City 04510, México

²Torrey Pines Institute for Molecular Studies, 11350 SW Village Parkway, Port St. Lucie, FL 34987, USA

Correo electrónico: mgm_14392@hotmail.com, medinajl@unam.mx

Abstract

Peptides are reemerging as starting points for the discovery of new drugs, addressing different medical challenges. New synthetic strategies to reduce their metabolism along with alternative routes of administration have been developed. Currently, a large number of peptide-based drugs have been marketed. Herein, we present an analysis of the chemical space coverage of tetrapeptides and cyclic peptides. It is demonstrated that peptides cover unexplored regions of chemical space and represent an attractive source of new ligands that may be able to interact with targets “difficult to drug” using small molecules.

Introduction

New findings on how diseases develop have led to the identification of potential drug targets that belong to established and novel target classes. However, even with a rapid development in target identification, efficiency in drug discovery has continued to decline as the number of new drugs approved each year has been constant during the past 30 years. A large proportion of well established targets like ion channels, GPCRs, nuclear receptors, and less explored targets such as protein-protein interactions, are considered “difficult to drug” with traditional small molecule drugs that comply with the rule of five (Ro5). Therefore, targets classified as difficult to drug need innovative approaches and drug discovery will require to move outside the Ro5 space [1]. Recently, peptides have appeared as starting points for discovery of oral -beyond the Ro5- compounds, addressing a growing range of medical challenges. This is not a surprise since peptides and proteins control all aspects of cellular function and intercellular communication, offer a wide range of chemical diversity, are highly selective and relatively safe [2]. Here we present an analysis of the chemical space of tetrapeptides and cyclicpeptides, which have shown to have a broad range of biological activities and good pharmacokinetic properties [3-6].

Methods

All tetrapeptides studied in this work were designed and synthesized at the Torrey Pines Institute by Dooley *et al* [3]. The chemical structures were built at UNAM using Molecular Operating Environment (MOE) version 2014.08 and the cyclic peptides were retrieved from PubChem. Prior to analysis, all data sets were curated using MOE. The Tetrapeptide and Cyclic peptide libraries with 1003 and 174 compounds, respectively, were compared to 2,386 molecules from the Molecular Library Small Molecule Repository (MLSMR) and molecules from ChEMBL approved drugs library. The later set was divided in two categories depending on the route of administration: 978 approved drugs with oral administration and 331 drugs with parenteral administration. Molecular ACCess System (MACCS) keys (166-bits) were computed using MayaChem Tools and RStudio. In addition, we obtained the physicochemical profile of all data sets was computed with MOE considering six properties of pharmaceutical relevance: hydrogen bond donors (HBD), hydrogen bond acceptors (HBA), the octanol and/or water partition coefficient (logP), molecular weight (MW), topological polar surface area (TPSA), and number of rotatable bonds (RTB). Principal component analysis (PCA) was performed for the physicochemical properties and LogisticPCA was performed for MACCS keys using Rstudio, LogisticPCA package. The visualizations of the chemical space were generated with DataWarrior, version 4. 2. 2.

Results and discussion

A 2D visual representation of the chemical space, based on the six properties, is shown in Figure 1. The first two principal components retrieved 92.7% of the variance. According to the loadings, MW had the highest contribution to the first principal component while RTB had the highest contribution to the second principal component. Interestingly, peptides have on average more RTB, which allows them to fold in a variety of shapes, and have higher MW than conventional small molecules. These properties have been associated with permeation and absorption [7]. Figure 1 shows that most peptides cover different regions of the property space of MLSMR which has, on average, less RTB and MW than the other data sets. Another interesting finding is that in the chemical space generated using physicochemical properties, including the properties of Lipinski's rule five (HBA, HBD, logP and MW), drugs with oral administration do not cover a different region from the drugs with parenteral administration. However, drugs with parenteral administration are more distributed along the first principal component and have, on average, higher MW than orally administered drugs.

Compared to Tetrapeptides, which form a well-defined group and cover a very specific area of chemical space, cyclicpeptides are more widely distributed occupying similar regions with the rest of the libraries. This is to be expected since the cyclic peptides dataset contains several kinds of cyclic systems regardless of the number of amino acids.

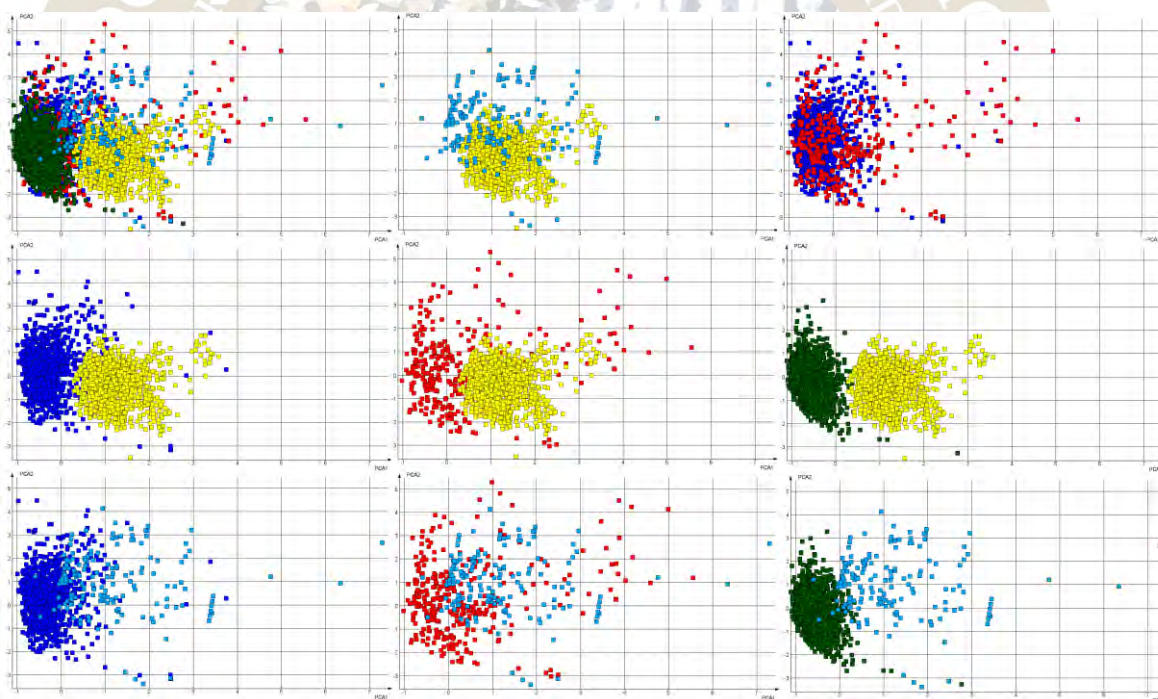


Figure 1. 2D visual representation of the chemical space generated with principal component analysis of six physicochemical properties: molecular weight, hydrogen bond donors, hydrogen bond acceptors, the octanol and/or water partition coefficient, topological polar surface area, and number of rotatable bonds. The first two principal components (PC) capture 92.7% of the variance. Cyclicpeptides, turquoise; Tetrapeptides, yellow; MLSMR, green; approved drugs via oral administration, blue; approved drugs via parenteral administration, red.

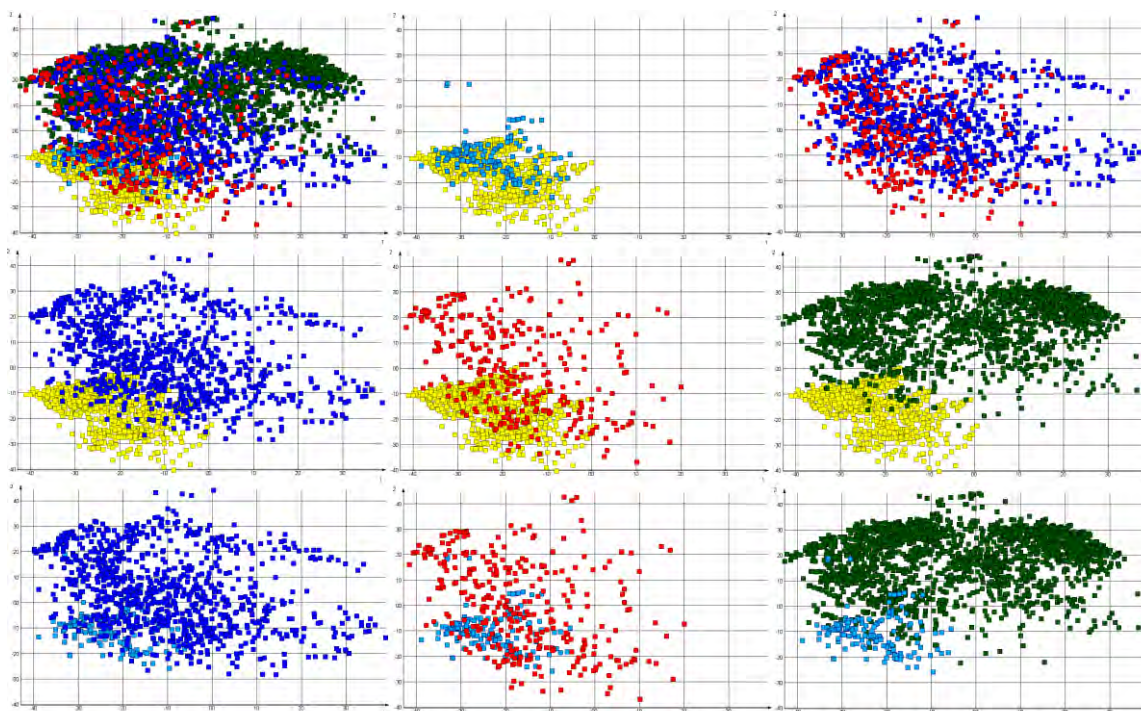


Figure 2. 2D visual representation of the chemical space of tetrapeptides and cyclic peptides. The visual representation was generated with logisticPCA of MACCS keys fingerprints. The first two principal components (PC) capture 23% of the variance. Cyclic peptides, turquoise; Tetrapeptides, yellow; MLSMR, green; approved drugs via oral administration, blue; approved drugs via parenteral administration, red.

Cyclic peptides with lower MW cover similar regions as the orally administered drugs and most of the outliers were found to be similarly distributed to drugs with parenteral administration. Most Tetrapeptides occupy a different region of the chemical space; however, there are a few approved drugs, with different routes of administration, in the same region as Tetrapeptides. As it was observed by Doak *et. al* [8], there are some drugs beyond the Ro5 that can be administered by oral route. This result supports the notion that it is not necessary to prioritize compounds that comply with Lipinski's rules to find drugs with oral absorption that could have an effect on difficult targets. However, peptide drugs do not necessarily need to be orally available. Many peptide hormones, such as insulin, amylin, somatostatin, and human growth hormone are now available in patient friendly packaging ready for subcutaneous self-administration [2].

A 2D visual representation of the chemical space of the peptides, approved drugs and MLSMR was obtained performing logisticPCA to the fingerprint array, computed with MACCS keys (166 bits). Figure 2 shows a visual representation of the molecular structure space. This figure clearly shows that several compounds from the Cyclic and Tetrapeptide libraries share the same structural space of approved drugs with oral and parenteral administration. Of note, most of the approved drugs near the peptides or in the same space as peptides have one or more amide functional group. Similar to the observation of the property space, drugs with parenteral administration cover a broader area of chemical space as compared to drugs with oral administration. Also, there are several compounds in the Tetrapeptide library that cover unexplored regions of the chemical space of drugs as represented by MACCS keys. By contrast, most of the molecules in MLSMR cover the same area as the approved drugs. In Figure 2, the Cyclic peptides are less clustered than the tetrapeptides. This result is in agreement with the diversity of this data set and different chemical structures and number of amino acids in the molecules retrieved for this library. Interestingly, orally administered drugs occupy similar regions as the drugs with parenteral administration, suggesting that the route of administration does not necessarily depend on the type of functional groups present in the compound structure.

Conclusions

Drugs that belong to the parenteral route of administration cover a wide chemical and structural space. Therefore, considering drugs beyond the rule of five, that will not necessarily be orally administered, could increase the medicinally relevant chemical space [9]. This study shows that most tetrapeptides and cyclic peptides cover unexplored regions of the chemical and structural space compared to the high throughput biological screening collection MLSMR and approved drugs, yet it is possible to find a few approved drugs, with different and similar structures, in the same space as the peptides studied in this work.

References

1. Doak BC, Zheng J, Dobritzsch D, Kihlberg J. How beyond the rule of 5 drugs and clinical candidates bind to their targets. *J Med Chem.* 59(6), 2312-27 (2015).
2. Otvos L, Wade JD. Current challenges in peptide-based drug discovery. *Front Chem.* 2, 62 (2014).
3. Dooley CT, Ny P, Bidlack JM, Houghten RA. Selective Ligands for the mu, delta, and kappa opioid receptors identified from a single mixture based tetrapeptide positional scanning combinatorial library. *J Biol Chem.* 273(30), 18848–18856 (1998).
4. Chakraborty S, Tai DF, Lin YC, Chiou TW. Antitumor and antimicrobial activity of some cyclic tetrapeptides and tripeptides derived from marine bacteria. *Mar Drugs.* 1, 3029-3045 (2015).
5. Sivertsen A, Tørfoss V, Isaksson J, Ausbacher D, Anderssen T, Brandsdal BO, Havelkova M, Skjørholm AE, Strøm MB. Anticancer potency of small linear and cyclic tetrapeptides and pharmacokinetic investigations of peptide binding to human serum albumin. *J Pept Sci.* 20(4), 279-91 (2014).
6. Fromes Y, Liu JM, Kovacevic M, Bignon J, Wdzieczak-Bakala J. The tetrapeptide acetyl-serine-aspartyl-lysine-proline improves skin flap survival and accelerates wound healing. *Wound Repair Regen.* 14(3), 306-12 (2006).
7. Van De Waterbeemd H, Smith DA, Beaumont K, Walker DK. Property-based design: optimization of drug absorption and pharmacokinetics. *J Med Chem.* 44(9) (2001).
8. Doak BC, Over B, Giordanetto F, Kihlberg J. Oral druggable space beyond the rule of 5: insights from drugs and clinical candidates. *Chem Biol.* 21(9), 1115–1142 (2014).
9. Medina-Franco JL, Giulianotti MA, Welmaker GS, Houghten RA. Shifting from the single to the multitarget paradigm in drug discovery. *Drug Discov Today.* 18(9-10), 495-501 (2013).

DISEÑO *IN SILICO* DE INHIBIDORES SELECTIVOS DE LA GSK-3B CON ACTIVIDAD QUELANTE PARA EL TRATAMIENTO DE LA ENFERMEDAD DE ALZHEIMER

Mancilla Díaz Héctor¹, Guzmán de los Ríos José Luis¹ Loza Mejía Marco Antonio¹

¹Universidad La Salle, Facultad de Ciencias Químicas Benjamín Franklin 47 Col. Condesa, Del. Cuauhtémoc México, DF, CP 06140

hector_ulises_mancilla@hotmail.com, marcoantonio.loza@ulsa.mx

Resumen

La enfermedad de Alzheimer es una enfermedad cerebral que ocasiona problemas relacionados con la memoria, el pensamiento y el comportamiento. Este padecimiento suele estar asociado con la aparición de placas seniles y ovillos neurofibrilares. La GSK-3 β es una serina/treonina cinasa que interviene en muchos procesos fisiológicos, el cofactor más importante de esta cinasa es el Mg²⁺. Los principales sustratos que relacionan esta cinasa con esta enfermedad son la proteína Tau y la proteína amiloide. Se ha sugerido que la inhibición de la GSK-3 β podría disminuir el desarrollo de la enfermedad de Alzheimer. Con esta evidencia decidimos proponer una serie de moléculas selectivas hacia la GSK-3 β . En este trabajo se diseñaron una serie de moléculas basada en estructuras privilegiadas y fragmentos con conocida capacidad quelante hacia el Mg²⁺. Las moléculas diseñadas fueron evaluadas *in silico* con el programa Molegro Virtual Docker y mediante diferentes programas quimioinformáticos. Se obtuvieron moléculas selectivas para cinasas que son blancos farmacológicos y una molécula selectiva para la GSK-3 β .

Introducción

La enfermedad de Alzheimer (AD) es la más común de las demencias, contribuyendo a un 60 a 80% de los casos. [1,2] Los síntomas de esta enfermedad pueden variar extensamente disminuyen enormemente la calidad de vida de los pacientes, siendo característica la disminución progresiva de la memoria.

La glucógeno sintasa cinasa 3 beta (GSK-3 β) es una cinasa catalogada dentro de un grupo de enzimas llamado CMGC. Es un regulador crucial en la regulación de varios factores de transcripción que pueden repercutir en el control de la expresión de muchos genes. La actividad desregulada de la GSK-3 β se ha asociado a varios en enfermedades psiquiátricas como el trastorno bipolar y enfermedades neurodegenerativas, como AD. [3] Algunos estudios han demostrado que la GSK-3 β fosforila a la proteína tau, lo que contribuye a la formación de entrelazamientos neurofibrilares. También se ha señalado que esta enzima fosforila a la piruvato deshidrogenasa, lo que trae como consecuencia un decremento de la síntesis de acetilcolina. Finalmente, se observó que la GSK-3 β inhibe algunos factores de transcripción de supervivencia generando estrés celular, facilitando la muerte de las neuronas. Estas evidencias sugieren que GSK-3 β contribuye a algunas características neuropatológicas de la AD, por lo que su inhibición podría contribuir a disminuir el progreso del padecimiento. [3]

En este trabajo se propone el diseño y evaluación *in silico* de inhibidores de GSK-3 β , tomando como punto de partida estructuras privilegiadas dentro de la Química farmacéutica y fragmentos con capacidad quelante hacia el ion Mg²⁺ buscando afectar la actividad de la enzima mediante el secuestro de su cofactor. Debido a que uno de los problemas asociados al diseño de inhibidores de cinasas es la selectividad, además de la GSK-3 β se eligieron otras cinasas de la familia CMGC a fin de evaluar la potencial selectividad hacia GSK-3 β .

Materiales y métodos

- Diseño de las moléculas. Para el diseño de las moléculas se partió de estructuras privilegiadas dentro del área de la Química Farmacéutica. Por otra parte, se seleccionaron fragmentos con actividad quelante demostrada hacia el ion Mg²⁺ y se ensamblaron sobre las distintas estructuras privilegiadas. El análisis de las cavidades de los diferentes sitios activos de las cinasas sugirió que era necesario la incorporación de residuos voluminosos no planares para aumentar la afinidad y selectividad hacia GSK-3 β , debido a que los sitios activos de las cinasas similares a GSK-3 β son

estrechos lo que permite la entrada de residuos planos, mientras que el sitio de acción de la GSK-3 tiene mayor amplitud. En total se diseñaron 300 moléculas distintas.

- b) Estudio de acoplamiento molecular (docking). *Estructuras de las cinasas*. Las estructuras cristalográficas de la GSK-3 β , CDKL3, CDKL5, CDKL1, CDKL2, CLK1, CLK2 y CLK3 fueron descargadas del banco de datos de proteínas (códigos PDB: 4ACD, 3ZDU, 4BGQ, 4AGU, 4AAA, 2VAG, 3NR9 y 2WU6, respectivamente). Las moléculas de agua fueron removidas manualmente, las cargas se asignaron de forma automática por el software. Se realizó la búsqueda automática de cavidades, seleccionando aquella que contenía al ligando co-cristalizado como la zona de búsqueda. *Ligandos*. Los 300 compuestos fueron dibujados en formato 2D y optimizados a 3D en el programa ChemSketch y se exportaron al programa Molegro Virtual Docker en formato .mol *Docking*. Los cálculos de docking se llevaron a cabo usando el programa Molegro Virtual Docker 6.0.1, empleando las condiciones estándar dadas por el fabricante con el algoritmo MolDock Optimizer, con un número de corridas de 25 y 5000 iteraciones. Las poses de menor *Rerank score* se seleccionaron para su análisis posterior.
- c) Selectividad. Para obtener la selectividad de las moléculas propuestas, se realizó un porcentaje de diferencia empleando la fórmula siguiente:

$$\text{Selectividad} = \frac{\text{Score a comparar} - \text{Score de referencia}}{\text{Score de referencia}} \times 100$$

Donde el score de referencia corresponde al valor de *Rerank score* que tuviera el valor más bajo entre la serie de cinasas estudiadas.

- d) Estudio de las moléculas con los programas quimioinformáticos. Las moléculas que mostraron mayor afinidad y selectividad hacia GSK-3 β y otras de las cinasas analizadas, se estudiaron mediante los programas quimioinformáticos on-line: OSIRIS Property Explorer, PASS, Molinspiration y AdmetSAR a fin de estudiar sus propiedades ADME/Tox *in silico*.

Resultados y discusión

La afinidad teórica de las 300 moléculas propuestas hacia distintas cinasas de la familia CMCG incluyendo la GSK-3 β , se estudiaron mediante acoplamiento molecular. En particular, la sobreexpresión de las cinasas CDKL2, CDKL1 y CLK1 está asociada a padecimientos como diversos tipos de cáncer, por lo que su inhibición podría resultar en una estrategia terapéutica. El resto de las cinasas de esta familia tienen funciones importantes en el SNC por lo que su inhibición es no deseable. Se identificaron 11 moléculas que presentaron valores de afinidad altos (denotados por valores bajos de *Rerank score*) y alta selectividad (denotado por valores de porcentaje de diferencia de alrededor 10 o más sobre las otras cinasas). Estas moléculas se muestran en la Figura 1 y sus valores de *Rerank score* en la Tabla 1.

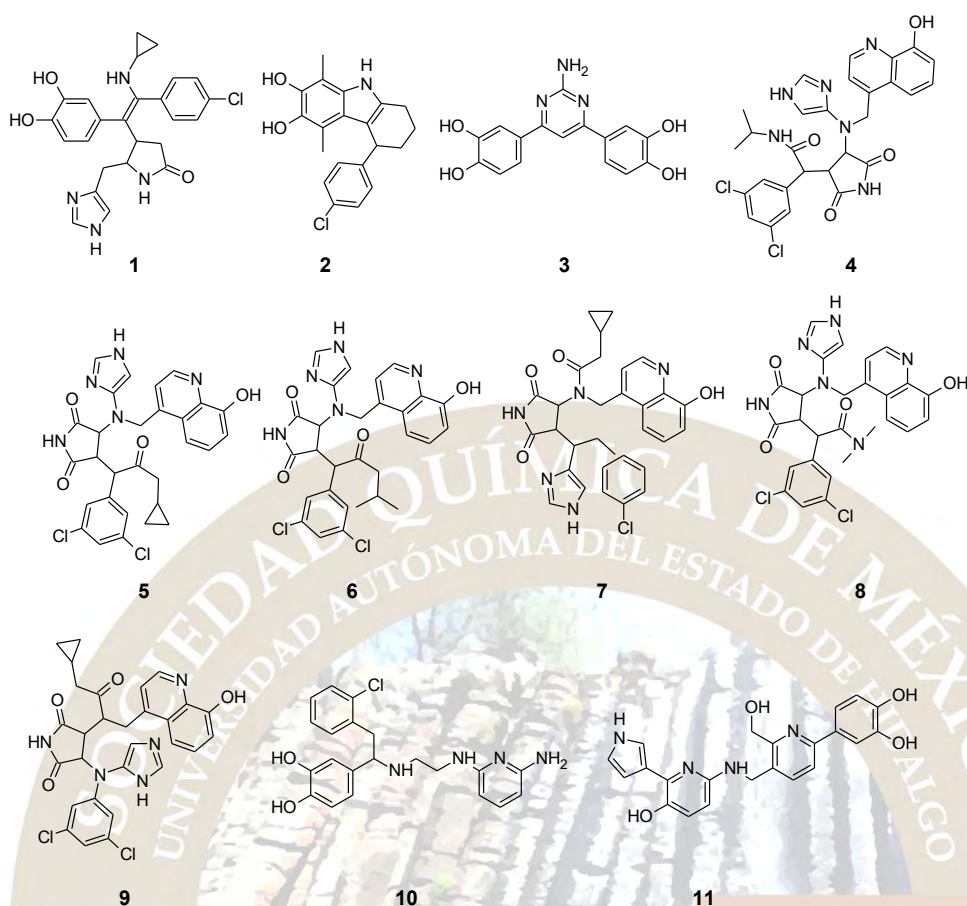


Figura 1. Estructura de las moléculas que mostraron mayor selectividad en el estudio de acoplamiento molecular.

Tabla 1

Valores de Rerank Score obtenidos por el programa molegro virtual docker de las moléculas que mostraron mejores valores de selectividad

	GSK3	CLK1	CDKL3	CDKL5	CDKL1	CDKL2	CLK3	CLK2
1	-93.87	-124.50	-106.80	-106.69	-95.85	-90.16	-96.29	-101.31
2	-76.20	-81.11	-76.45	-78.58	-76.45	-98.48	-80.24	-82.91
3	-84.40	-115.76	-100.51	-86.52	-93.04	-90.21	-105.05	-105.05
4	-96.82	-66.26	-111.80	-117.51	-138.61	-93.62	-110.29	-99.03
5	-115.30	-94.78	-95.54	-96.85	-96.57	-113.07	-110.88	-93.25
6	-97.59	-133.09	-107.18	-65.83	-92.59	-111.58	-100.04	-100.04
7	-102.08	-87.02	-88.74	-110.08	-121.36	-149.40	-120.11	-100.64
8	-91.20	-74.76	-61.06	-98.21	-100.45	-120.41	-94.90	-83.51
9	-96.45	-117.21	-86.03	-105.60	-138.77	-109.41	-85.86	-82.72
10	-84.37	-121.42	-108.12	-102.53	-101.70	-114.85	-102.15	-100.84
11	-98.29	-113.83	-116.60	-106.40	-99.48	-132.23	-93.80	-103.31

Los resultados en amarillo muestran los menores valores de *Rerank score*. La inhibición de las cinasas mostradas en rojo es indeseable.

Los resultados de los estudios en los programas quimioinformáticos muestran que las moléculas, la 5 y la 11 son las que muestran mejor perfil ADME/Tox. Como ejemplo se muestran los resultados obtenidos con el programa ADMETSar en la Tabla 2. La molécula 5, la cual mostró la mayor selectividad hacia la GSK-3 α , tendría la capacidad de atravesar la barrera hematoencefálica, lo cual es deseable debido a la localización de la diana biológica, buena permeabilidad, absorción en el intestino humano, LogP cercano a

3 y pocas violaciones a la ley de Lipinski, por lo que constituye un punto de partida interesante para el desarrollo de inhibidores de GSK-3 β para el tratamiento de la enfermedad de Alzheimer.

Tabla 2. resultados obtenidos con el programa admetzar

		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Barrera Hematoencefálica	Resultado											
	Probabilidad	0.671	0.86	0.567	0.658	0.553	0.688	0.797	0.753	0.633	0.517	0.826
Absorción en el Intestino	Resultado											
	Probabilidad	0.971	1	0.969	0.964	0.912	0.973	0.926	0.948	0.949	0.85	0.983
Caco-2 Permeability (LogPapp)		0.907	0.691	0.794	0.666	0.656	0.692	0.53	0.731	0.701	0.631	0.929
Sustrato de la P-glycoproteína	Resultado											
	Probabilidad	0.715	0.525	0.666	0.567	0.54	0.577	0.69	0.633	0.593	0.694	0.55
Inhibidor de la P-glycoproteína	Resultado											
	Probabilidad	0.856	0.965	0.972	0.892	0.887	0.854	0.808	0.83	0.876	0.968	0.975
Transportador de Cationes Orgánicos Renal	Resultado											
	Probabilidad	0.793	0.783	0.908	0.832	0.787	0.856	0.779	0.867	0.767	0.644	0.676

Conclusiones

Se lograron identificar algunas estructuras como potenciales moléculas base para posteriores estudios sobre diseño de inhibidores selectivos de cinasas. En particular, se identificó una molécula con valores de afinidad y selectividad hacia GSK-3 β y un perfil ADME/Tox *in silico* que la ubican como un punto de partida hacia el desarrollo de inhibidores de esta cinasa con potencial uso en el tratamiento de la enfermedad de Alzheimer. Adicionalmente, se identificaron algunas moléculas que presentan selectividad sobre otras cinasas que son consideradas como dianas biológicas.

Bibliografía

1. Alzheimer's association, Facts and Figures, https://www.alz.org/downloads/facts_figures_2014.pdf Consultado el 7 de marzo del 2016.
2. Alzheimer's disease and other dementias, https://www.alz.org/national/documents/topicsheet_relateddiseases.pdf Consultado el 7 de marzo del 2016
3. Grimes, C., Jope, R. The multifaceted roles of GSK-3 β in cellular signaling. *Progress in Neurobiology*. 65. 391-426, 2001

COMPREHENSIVE ANALYSIS IN TERMS OF MOLECULE-INTRINSIC QUASI-ATOMIC ORBITALS. WATER CLUSTERS AND HYDROGEN BONDING.

Mark S. Gordon¹

Juan J. Duchimaza Heredia¹

Jorge L. Gálvez Vallejo²

1.- Iowa State University, Spedding Hall 201, Ames, Iowa, United States

2.-Universidad de las Américas Puebla, San Andrés Cholula, Puebla, México, jorge.galvezvo@udlap.mx

Summary: The theoretical calculations and bonding analysis for different water clusters using the molecule intrinsic quasi-atomic orbitals are analyzed in order to find out more about the nature of the hydrogen bond and how the collective effects of this bond are presented. The calculations showed insight in the dependencies of the kinetic bond orders of the hydrogen bonding seeming to depend on the type of geometry that the cluster presented and also the fact that hydrogen bonds can be longer and hold a cluster together in order to form the lowest energy structure possible. All the calculations were done using the GAMESS program which has all the code necessary already incorporated and MacMolPlt for the visualization of the results.

Article:

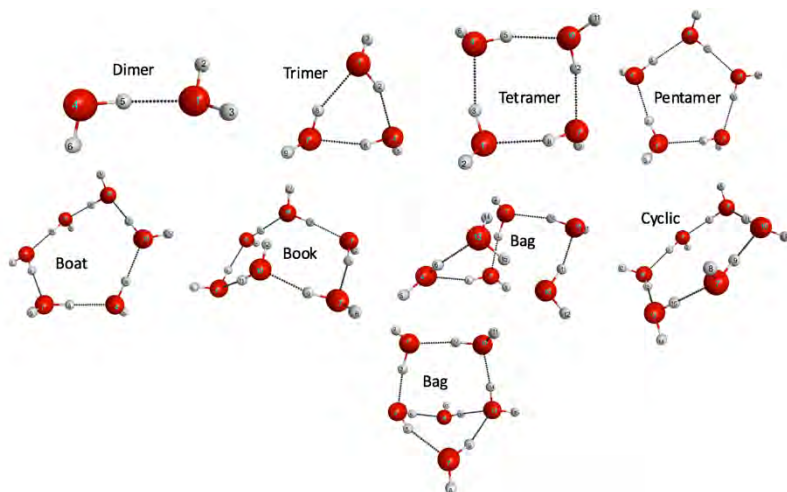
Introduction:

The bonding analysis for water clusters is done using the methodology described by Gordon *et al.* in the series of four papers published in the Journal of Chemical Physics¹ and in the Journal of Physical Chemistry A²⁻⁴. The procedure is summarized as follows: The underlying motivation is that even though the electronic wave function produces specific molecular orbitals, the choice of these orbitals is always flexible and can be adapted to represent a particular physical problem effectively. The methodology proposed by Gordon *et al.* allows a specific set of orbitals to be generated based on the fact that the electronic distributions in atoms and molecules are determined by the minimal basis set orbitals. Using these deductions it was found by Ruedenberg³ that from a multi-configurational self-consistent field (MCSCF) *ab initio* calculation, a set of intrinsic minimal basis orbitals with quasi-atomic characteristics could be deduced. Further, Ruedenberg and co-workers devised unbiased model to hybridize these quasi-atomic minimal basis set orbitals to produce oriented quasi-atomic orbitals that allow the study of bond orders and chemical interactions in molecules. The analysis was later optimized by identifying the valence virtual orbitals (VVOs)⁴ that alongside using the virtual Hartree-Fock space yield extremely close approximations to the MCSCF orbitals of the full valence space. The procedure developed by Gordon *et al.* integrates the above developments to generate a set of oriented quasi-atomic orbitals (QUAOs) that provide highly quantitative data, including orbital occupations, bond orders between interacting orbitals, and a measure of the covalent nature of the bond in the form of kinetic bond orders. The complete description and equations can be found in series of paper cited in references 1, 2, 3 and 4.

Water is known to be a vital part of many processes in life, yet the exact nature of bonding in water and its properties have not yet been fully unraveled. Hydrogen bonding is responsible for most of the processes that are involved inside the human body and is pointed as the key of human life⁵. One of the most interesting concepts in water is hydrogen bonding and the effects that are responsible for it. Thus, the importance of understanding bonding interactions in water does not only include the hydrogen bonding but also the σ bonding interactions between the oxygen and hydrogen atoms and how they are affected by the formation of hydrogen bonds. The present study applies the QUAO analysis by Gordon *et al.*¹⁻⁴ to $(\text{H}_2\text{O})_n$ clusters, from $n=2$ to $n=6$. The study of the QUAOs in water clusters provides insight in the nature of the bonding interactions. Further, the kinetic bond orders,² which have been found to be effective approximations of the kinetic energy of bonds, allow the study to measure the strength of a bond and how it changes according to the number of water molecules forming the cluster.

Procedure:

For the bonding analysis of the different water clusters the optimized geometries of these are needed. The dimer and trimer were constructed manually using the program MacMolPlt and using the GAMESS quantum chemistry calculations program⁶; the optimized structures were found using the RHF level of theory and a 6-31G(d) basis set, the other clusters were provided by Dr. Peng Xu, post doc at the Ames Laboratory. The geometries are shown:

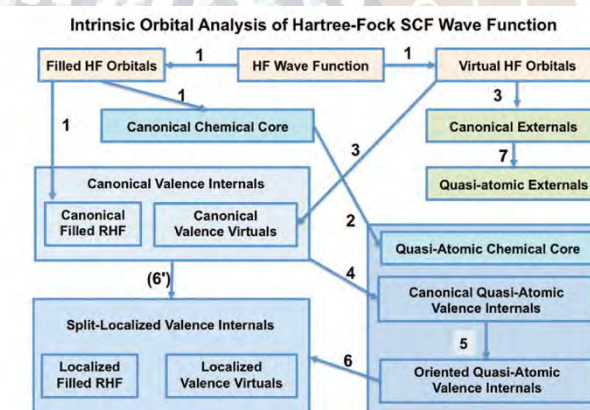


For the oriented quasi atomic orbital analysis it is of vital importance to be sure that the geometry is a local minimum of the potential energy surface, this is calculated through a Hessian which calculated the frequencies of the cluster, if an imaginary frequency is found it can be concluded that this structure is not a local

minimum and the optimization must be done again until no imaginary frequencies are found.

The procedure for the oriented localization of the orbitals is shown in the next figure:

The localization of the orbitals is done by performing an energy calculation and adding the necessary keywords at the RHF level of theory and after comparing results with different basis sets the 6-311++G(d,p) was selected for the analysis, the reason is that in comparison to the same Pople basis set with more diffuse functions the results were basically the same as the 6-311++G(d,p) but with a higher computational cost. The GAMESS⁶ program was used for the entire analysis.



Results:

The following tables show the results of the energy calculations, the horizontal lines that are shown there divide the three types of bonds that can be found in the clusters. The top ones are the σ OH bonds whose hydrogen is involved in a hydrogen bond, the middle ones are the σ OH bonds whose hydrogen is not forming a hydrogen bond and the last group are only hydrogen bond interactions. The tables also show the different bond lengths and the occupations in each atom depending on the bond type they are involved in. In general, a higher magnitude bond order (BO) and a more negative kinetic bond order (KBO) imply a more covalent interaction⁷. Bond lengths are in Ångströms and KBO in mHartrees.

Table 1: Bond orders and orbital occupations in the water dimer

Bond Order	Kinetic BO	Atom 1	Atom 2	Bond length	Type	Occ H	Occ O
0.8609863	-0.8400815	H 3	O 4	0.954423	Sigma	0.6081517	1.4551102
-0.9181428	-0.784466	H 3	O 1	0.947189	Sigma	0.605864	1.3945763
-0.9298101	-0.7826492	H 6	O 4	0.943744	Sigma	0.6335017	1.3668891
0.9191435	-0.7775181	H 2	O 1	0.947796	Sigma	0.607252	1.3929452
-0.2972154	-0.1766767	H 5	O 1	1.640801	Hydrogen	0.6081517	1.9359694

Table 2: Bond orders and orbital occupations in the water trimer

Bond Order	Kinetic BO	Atom 1	Atom 2	Bond length	Type	Occ H	Occ O
0.8897089	-0.8127452	H 2	O 1	0.957199	Sigma	0.6011426	1.432158
0.8858249	-0.8120795	H 8	O 7	0.957199	Sigma	0.6018618	1.4368315
-0.883695	-0.8117425	H 6	O 4	0.9572	Sigma	0.6033567	1.4390247
0.9226667	-0.7838031	H 5	O 4	0.957193	Sigma	0.618615	1.3808257
0.9225363	-0.7805131	H 3	O 1	0.957195	Sigma	0.6177256	1.381994
0.9233297	-0.7788991	H 9	O 7	0.957206	Sigma	0.6189678	1.3800009
0.2410131	-0.1062506	H 6	O 7	1.844796	Hydrogen	0.6033567	1.9578682
0.2299038	-0.0978616	H 8	O 1	1.856505	Hydrogen	0.6018618	1.9617259
0.2113854	-0.0835352	H 2	O 4	1.875473	Hydrogen	0.6011426	1.9678687

Table 3: Bond orders and orbital occupations in the water tetramer

Bond Order	Kinetic BO	Atom 1	Atom 2	Bond length	Type	Occ H	Occ O
0.8838523	-0.8118104	H 5	O 4	0.953864	Sigma	0.5978451	1.4423331
-0.8839761	-0.8117963	H 3	O 1	0.953861	Sigma	0.5977918	1.4421871
0.8838702	-0.8117448	H 8	O 7	0.953871	Sigma	0.5978884	1.4422932
-0.8839221	-0.8117102	H 12	O 10	0.953878	Sigma	0.5978464	1.4422407
0.9225781	-0.7893946	H 6	O 4	0.942717	Sigma	0.6162828	1.3838662
-0.9226173	-0.7891578	H 9	O 7	0.942792	Sigma	0.6163439	1.3838092
0.9226498	-0.7890593	H 11	O 10	0.942841	Sigma	0.6163996	1.3837494
0.9226448	-0.7890144	H 2	O 1	0.942803	Sigma	0.6163843	1.383764
-0.2359729	-0.1033076	H 5	O 10	1.926256	Hydrogen	0.5978451	1.9598311
-0.2359888	-0.1032943	H 8	O 1	1.926584	Hydrogen	0.5978884	1.9598259
0.2356964	-0.1031168	H 12	O 7	1.926741	Hydrogen	0.5978464	1.9599282
0.2353416	-0.1029383	H 3	O 4	1.926264	Hydrogen	0.5977918	1.960053

Table 4: Bond orders and orbital occupations in the water pentamer

Bond Order	Kinetic BO	Atom 1	Atom 2	Bond length	Type	Occ H	Occ O
0.8799103	-0.8151424	H 2	O 1	0.95471	Sigma	0.5960045	1.4479668
-0.8827512	-0.8151008	H 12	O 10	0.954022	Sigma	0.5942319	1.4450369
0.8801286	-0.8150914	H 15	O 13	0.954567	Sigma	0.5959467	1.4471752
0.8799343	-0.8150853	H 5	O 4	0.954745	Sigma	0.5961292	1.4478903
0.8802363	-0.8133331	H 8	O 7	0.954665	Sigma	0.5959276	1.4457383
0.9228405	-0.7925701	H 14	O 13	0.94228	Sigma	0.6170937	1.3829401
0.9226737	-0.7893572	H 3	O 1	0.942748	Sigma	0.6164585	1.3837355
0.9232207	-0.7890868	H 11	O 10	0.942786	Sigma	0.6176414	1.3825389
0.922638	-0.7889852	H 6	O 4	0.942818	Sigma	0.6163076	1.3838864
0.9229759	-0.7886085	H 9	O 7	0.94292	Sigma	0.617046	1.383133
-0.24759	-0.1143325	H 5	O 10	1.895182	Hydrogen	0.5961292	1.9558558
0.2473338	-0.1142542	H 2	O 4	1.893921	Hydrogen	0.5960045	1.9559418
-0.2460235	-0.1131518	H 8	O 1	1.895366	Hydrogen	0.5959276	1.956413
-0.2466091	-0.1130744	H 15	O 7	1.90073	Hydrogen	0.5959467	1.9561954
0.2331702	-0.1036997	H 12	O 13	1.914775	Hydrogen	0.5942319	1.9608683

Table 5: Bond orders and orbital occupations in the water hexamer-bag

Bond Order	Kinetic BO	Atom 1	Atom 2	Bond length	Type	Occ H	Occ O
-0.8827335	-0.8045481	H 18	O 16	0.97495	Sigma	0.6090618	1.4391072
0.880844	-0.8042221	H 9	O 7	0.973669	Sigma	0.6008499	1.4335928
0.8879288	-0.8020763	H 6	O 4	0.973536	Sigma	0.6108403	1.431496
0.8862777	-0.7995671	H 5	O 4	0.974094	Sigma	0.6084208	1.434676
0.8485861	-0.7980334	H 14	O 13	0.993267	Sigma	0.5955135	1.4864991
-0.8536502	-0.7977171	H 12	O 10	0.988682	Sigma	0.5949952	1.4803938
0.8511412	-0.794872	H 3	O 1	0.991257	Sigma	0.5980369	1.4826748
-0.9239185	-0.7852083	H 15	O 13	0.961506	Sigma	0.6208505	1.3796831
0.9254741	-0.7832389	H 2	O 1	0.960181	Sigma	0.6245415	1.376048
0.9261565	-0.7799018	H 17	O 16	0.960851	Sigma	0.6254693	1.3748415
0.9249351	-0.7771547	H 11	O 10	0.961414	Sigma	0.6223165	1.3782259
0.9260797	-0.7758492	H 8	O 7	0.961175	Sigma	0.6247709	1.3755572
0.3385136	-0.1986654	H 14	O 10	1.670333	Hydrogen	0.5955135	1.9175637
0.3358216	-0.1924799	H 3	O 4	1.686097	Hydrogen	0.5980369	1.9185979
-0.3241961	-0.1855223	H 12	O 1	1.686579	Hydrogen	0.5949952	1.9244908
-0.2564273	-0.1203144	H 18	O 13	1.850016	Hydrogen	0.6090618	1.9516785
0.2426349	-0.1080167	H 9	O 13	1.885111	Hydrogen	0.6008499	1.9567566
0.2431753	-0.1078219	H 5	O 7	1.894893	Hydrogen	0.6084208	1.9569725
-0.2398903	-0.105842	H 6	O 16	1.893305	Hydrogen	0.6108403	1.958127

Table 7: Bond orders and orbital occupations in the water hexamer-boat

Bond Order	Kinetic BO	Atom 1	Atom 2	Bond length	Type	Occ H	Occ O
0.8619349	-0.805201	H 6	O 4	0.983104	Sigma	0.5966628	1.4697359
0.8619555	-0.8051847	H 14	O 13	0.983103	Sigma	0.5966625	1.469711
0.8601615	-0.8050707	H 2	O 1	0.983989	Sigma	0.5972973	1.4717167
0.8601652	-0.8050663	H 11	O 10	0.983988	Sigma	0.5972981	1.4717124
0.8607807	-0.8039515	H 8	O 7	0.983915	Sigma	0.5972037	1.4710317
0.8607891	-0.8039429	H 18	O 16	0.983819	Sigma	0.5972057	1.4710206
0.9261362	-0.7810915	H 3	O 1	0.960307	Sigma	0.6253092	1.375091
0.9261359	-0.7810907	H 12	O 10	0.960308	Sigma	0.6253085	1.3750922
0.9267311	-0.7794219	H 5	O 4	0.960515	Sigma	0.6266467	1.3738251
0.9267299	-0.77942	H 15	O 13	0.96051	Sigma	0.6266427	1.3738289
0.9254121	-0.7781499	H 9	O 7	0.960828	Sigma	0.6233372	1.3771099
0.9254103	-0.7781494	H 17	O 16	0.960821	Sigma	0.6233318	1.3771153
0.3105068	-0.1725801	H 2	O 7	1.72153	Hydrogen	0.5972973	1.9305547
0.3104983	-0.1725735	H 11	O 16	1.721549	Hydrogen	0.5972981	1.9305584
0.3087401	-0.1710803	H 8	O 4	1.723761	Hydrogen	0.5972037	1.9313698
0.3087199	-0.1710495	H 18	O 13	1.723859	Hydrogen	0.5972057	1.9313787
0.3042613	-0.1679329	H 6	O 10	1.726244	Hydrogen	0.5966628	1.933339
-0.3042014	-0.1678713	H 14	O 1	1.726393	Hydrogen	0.5966625	1.9333652

Table 6: Bond orders and orbital occupations in the water hexamer-book

Bond Order	Kinetic BO	Atom 1	Atom 2	Bond length	Type	Occ H	Occ O
-0.8757123	-0.807363	H 15	O 13	0.977181	Sigma	0.6031936	1.4502623
-0.8987708	-0.8048749	H 12	O 10	0.969446	Sigma	0.618289	1.4415194
0.8765074	-0.8042842	H 11	O 10	0.977262	Sigma	0.6038495	1.4450759
-0.8542716	-0.8032673	H 18	O 16	0.989187	Sigma	0.5966406	1.4789224
0.8757091	-0.8025847	H 5	O 4	0.978157	Sigma	0.6051887	1.449378
0.8570641	-0.7966139	H 3	O 1	0.98752	Sigma	0.5971872	1.475531
0.8564827	-0.7943686	H 9	O 7	0.98851	Sigma	0.598248	1.4759274
0.9228049	-0.7828098	H 17	O 16	0.961394	Sigma	0.6179634	1.3825353
0.9254195	-0.7803373	H 8	O 7	0.960647	Sigma	0.6239488	1.3765668
0.9249496	-0.7795777	H 2	O 1	0.960843	Sigma	0.6226879	1.3778137
0.9255014	-0.7780057	H 14	O 13	0.960785	Sigma	0.6236178	1.376715
0.9263032	-0.7776046	H 6	O 4	0.960885	Sigma	0.6254967	1.3748551
0.3245987	-0.1846755	H 18	O 1	1.692952	Hydrogen	0.5966406	1.9241577
0.321829	-0.1795845	H 9	O 10	1.706636	Hydrogen	0.598248	1.9251969
0.318219	-0.1766135	H 3	O 7	1.707019	Hydrogen	0.5971872	1.927093
-0.2749725	-0.1378807	H 5	O 13	1.800597	Hydrogen	0.6051887	1.9451201
0.2713305	-0.1352917	H 15	O 16	1.804664	Hydrogen	0.6031936	1.9454994
-0.2688908	-0.1295559	H 11	O 4	1.827259	Hydrogen	0.6038495	1.9477057
0.2062704	-0.0788004	H 12	O 16	1.991642	Hydrogen	0.618289	1.9686748

Table 8: Bond orders and orbital occupations in the water hexamer-cyclic

Bond Order	Kinetic BO	Atom 1	Atom 2	Bond length	Type	Occ H	Occ O
0.8591954	-0.7998705	H 15	O 13	0.983983	Sigma	0.5960204	1.4733711
0.8592123	-0.7998571	H 5	O 4	0.983976	Sigma	0.5960215	1.4733502
0.8592169	-0.7998493	H 3	O 1	0.983981	Sigma	0.59602	1.4733457
0.8592233	-0.7998463	H 11	O 10	0.983984	Sigma	0.5960189	1.4733375
0.8592166	-0.7998416	H 18	O 16	0.983992	Sigma	0.5960193	1.4733457
0.8592159	-0.7998404	H 9	O 7	0.983991	Sigma	0.5960228	1.4733463
0.9252042	-0.7728582	H 8	O 7	0.960658	Sigma	0.6227911	1.3776832
0.9252085	-0.7728496	H 14	O 13	0.960665	Sigma	0.6228004	1.377674
0.9252069	-0.7728483	H 17	O 16	0.960667	Sigma	0.62279	

Table 9: Bond orders and orbital occupations in the water hexamer-cage

Bond Order	Kinetic BO	Atom 1	Atom 2	Bond length	Type	Occ H	Occ O
0.8667064	-0.7937661	H 11	O 10	0.98315	Sigma	0.6002151	1.46257
-0.8723325	-0.7933783	H 18	O 16	0.979532	Sigma	0.6011776	1.4550702
0.8937619	-0.7933594	H 15	O 13	0.971366	Sigma	0.6121148	1.4236608
0.8790341	-0.7930156	H 8	O 7	0.976948	Sigma	0.6029725	1.4457188
0.8980941	-0.7910666	H 9	O 7	0.970197	Sigma	0.6137139	1.4172042
0.8706782	-0.7902199	H 6	O 4	0.981673	Sigma	0.6047466	1.4559469
0.850854	-0.7871622	H 3	O 1	0.99424	Sigma	0.5993884	1.4823003
0.9017234	-0.7843629	H 14	O 13	0.969047	Sigma	0.6124178	1.4132742
0.9224354	-0.7815169	H 2	O 1	0.961184	Sigma	0.6179785	1.3826375
0.9226348	-0.7798572	H 12	O 10	0.961207	Sigma	0.6182669	1.382159
0.9249896	-0.7776571	H 5	O 4	0.960242	Sigma	0.623637	1.3767367
0.9246891	-0.7729519	H 17	O 16	0.961065	Sigma	0.6218472	1.3784835
0.336915	-0.1901292	H 3	O 7	1.688456	Hydrogen	0.5966658	1.9490038
0.295036	-0.1534242	H 11	O 16	1.757188	Hydrogen	0.5977198	1.9609371
0.2903258	-0.1457497	H 6	O 13	1.789235	Hydrogen	0.6016206	1.9596583
0.2793261	-0.1393479	H 18	O 1	1.789484	Hydrogen	0.5990016	1.964723
0.2574516	-0.1193158	H 8	O 4	1.829263	Hydrogen	0.5999901	1.9735549
0.2189181	-0.0881372	H 15	O 10	1.967376	Hydrogen	0.6071999	1.9763089
0.2014084	-0.0756459	H 9	O 10	2.000655	Hydrogen	0.6085787	1.9810004
0.1848638	-0.0624818	H 14	O 1	2.080641	Hydrogen	0.6090432	1.9843331

Table 10: Bond orders and orbital occupations in the water hexamer-prism

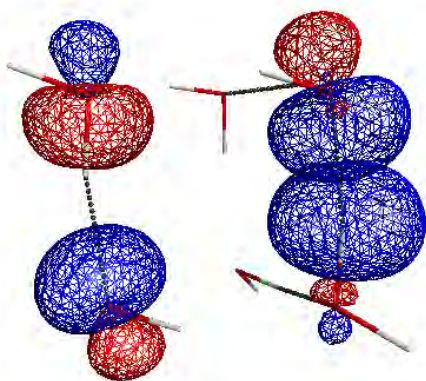
Bond Order	Kinetic BO	Atom 1	Atom 2	Bond length	Type	Occ H	Occ O
0.8950951	-0.7961075	H 12	O 10	0.970711	Sigma	0.6151926	1.4207356
0.8675415	-0.7952348	H 2	O 1	0.983284	Sigma	0.6048053	1.459955
0.8798235	-0.7942923	H 15	O 13	0.977177	Sigma	0.6049154	1.4442231
0.893306	-0.7886771	H 8	O 7	0.971304	Sigma	0.6079489	1.4258921
0.8453369	-0.7864401	H 17	O 16	0.996461	Sigma	0.5974823	1.489783
0.9012721	-0.7847626	H 11	O 10	0.969509	Sigma	0.6156542	1.4122063
0.8758427	-0.7823149	H 5	O 4	0.980568	Sigma	0.6030333	1.4499935
0.9070222	-0.7777238	H 9	O 7	0.967051	Sigma	0.6100647	1.4073368
0.9047771	-0.7769301	H 6	O 4	0.968299	Sigma	0.6104869	1.4100017
-0.9219436	-0.7823204	H 18	O 16	0.961083	Sigma	0.6172006	1.3833519
0.9234606	-0.7774068	H 3	O 1	0.961063	Sigma	0.6203603	1.3801617
0.9223197	-0.7763581	H 14	O 13	0.961291	Sigma	0.6171815	1.3831724
0.3488473	-0.2037544	H 17	O 4	1.661744	Hydrogen	0.5974823	1.9121714
-0.299532	-0.1568297	H 2	O 7	1.762947	Hydrogen	0.6048053	1.9348277
-0.2700528	-0.1236168	H 5	O 10	1.84712	Hydrogen	0.6030333	1.9471425
0.2585365	-0.119174	H 15	O 16	1.840694	Hydrogen	0.6049154	1.9502268
0.2205849	-0.0907767	H 12	O 13	1.958701	Hydrogen	0.6151926	1.9642464
0.2097809	-0.0798644	H 8	O 16	1.969686	Hydrogen	0.6079489	1.9676877
-0.1930468	-0.0682331	H 11	O 1	2.044998	Hydrogen	0.6156542	1.9721997
0.1630102	-0.0485179	H 6	O 1	2.147837	Hydrogen	0.6104869	1.9802979
0.1506909	-0.0417399	H 9	O 13	2.1765	Hydrogen	0.6100647	1.9832027

From all the tables it can be easily seen that the occupation in each orbital varies depending on the type of bond it forms. The $\text{OH}\sigma$ bond involved in hydrogen bonding has a lower occupation in the hydrogen atom and a higher one in the oxygen compared to bonds that are not involved in hydrogen bonding. This is due to the nature of the interaction: the oxygen that is acting as donor for the formation of the hydrogen bonding draws the electron density towards it, thus towards the hydrogen that is involved, producing a major occupation in this hydrogen than in those not forming the hydrogen bond.

The calculations show a clear pattern in the hydrogen bonding for the

water clusters. The dimer, trimer and tetramer display a solid trend in the lowering of the BO and the more positive KBO for the hydrogen bonding interactions, this is due to the known collective effect that hydrogen bonding has as the number of bonds increases. The pentamer calculation shows a higher BO and KBO despite having more hydrogen bonds. This may be due to the more complex geometry that this clusters have if compared to the past, i.e. the number of interactions is higher and it is not planar. For the hexamers, the BO and KBO of the hydrogen bonds rise again and stay constant around those values, there's a clear difference between the BO and KBO of the different conformations of the water hexamer and this can be explained by the changes in the geometry and the amount of hydrogen bonds that are formed in the different configurations. For the most complex ones, such as the prism and cage configurations the bond lengths of the hydrogen bond become greater than what it is expected. A regular hydrogen bond has a bond length of around 1.7 Å and the bond length in this clusters can get to 2.0 Å. At 2.0 Å, one could believe that there's not an interaction between the atoms, however the calculation shows a BO and KBO that can't be left out of the analysis. The calculations done also correlated to the bonding energies described by Gordon *et al* using an Effective Fragment Potential method⁸ for the energy analysis of the water hexamers. Meaning that the results obtained are in good agreement with previous theoretical results⁹.

In the right part of the figure the bonding interactions between the two oriented quasi atomic orbitals is shown, it can be seen how the orbitals from the lone pair of electrons of the oxygen (upper atom) interact through overlapping with the orbital of the hydrogen (lower atom) forming the hydrogen bond and in the



left part the small but unneglectable interaction between the two oxygen atoms can be seen ($BO=0.1867$ & $KBO=-0.0595$).

These interactions may give rise to the interesting phenomenon that the quasi-atomic orbital analysis reveals is that the σ OH bond that is participating in the hydrogen bond has a lower BO but a more negative KBO than the σ OH bond not involved in the hydrogen bonding. It is well known that when this σ OH bond that participates in the hydrogen bond has a lower frequency, indicating that the $OH\sigma$ bond is a weak

bond, which directly contradicts the theoretical result obtained. This is found in every water cluster studied and is believed that it is due to the electronegativity of the oxygen atoms that also present a weak interaction between them that may produce a greater overlapping of the oriented quasi atomic orbitals that form the bond producing a more negative KBO despite being this a weaker bond, this effect needs to be studied further to realize the nature of the interactions that produce this more negative KBO.

With these calculations it can be concluded that the energy of hydrogen bond in water clusters varies and depends on the geometry and number of water molecules that are forming the cluster. The collective effect can be better appreciated in highly symmetrical and planar geometries rather than in asymmetrical ones. The hydrogen bonding interaction is shown to be able to form a bonding interaction at greater distances than the regular 1.7 \AA , naturally weakening as the distance increases. As the distance between the two atoms increases the overlapping of the orbitals becomes smaller and thus the BO becomes smaller and the KBO becomes more positive.

References:

- 1.- West, A., Schmidt, M., Gordon, M. & Ruedenberg, K. (2013, December 16). A comprehensive analysis of molecule-intrinsic quasi-atomic, bonding, and correlating orbitals. I. Hartree-Fock wave functions. *Journal of Chemical Physics*, 139, pp. 234107(1-18).
- 2.- West, A., Schmidt, M., Gordon, M. & Ruedenberg, K. (2015, September 16). A Comprehensive Analysis in Terms of Molecule-Intrinsic, Quasi-Atomic Orbitals. II. Strongly Correlated MCSCF Wave Functions. *The Journal of Physical Chemistry A*, 119, pp. 10360-10367.
- 3.- West, A., Schmidt, M., Gordon, M. & Ruedenberg, K. (2015, September 16). A Comprehensive Analysis in Terms of Molecule-Intrinsic, Quasi-Atomic Orbitals. III. The Covalent Bonding Structure of Urea. *The Journal of Physical Chemistry A*, 119, pp. 10368-10375.
- 4.- West, A., Schmidt, M., Gordon, M. & Ruedenberg, K. (2015, September 16). A Comprehensive Analysis in Terms of Molecule-Intrinsic Quasi-Atomic Orbitals. IV. Bond Breaking and Bond Forming along the Dissociative Reaction Path of Dioxetane. *The Journal of Physical Chemistry A*, 119, pp. 10376-10389.
- 5.- Nelson, D, & Cox, M.. (2012). *Lehninger, Principles of Biochemistry*. United States of America: W. H. Freeman.
- 6.- Schmidt, M. W.; Baldrige, K. K.; Boatz, J. A.; Elbert, S. T.; Gordon, M. S.; Jensen, J. H.; Koseki, S.; Matsunaga, N.; Nguyen, K. A.; Su, S.; Windus, T. L.; Dupuis, M.; Montgomery, J. A. General Atomic and Molecular Electronic Structure System. *J. Comput. Chem.* 1993, 14, 1347-1363.
- 7.- Schmidt, M. W.; Ivanic, J.; Ruedenberg, K. (2014, May 23) Covalent Bonds are Created by the Drive of Electron Waves to Lower their Kinetic Energy through Expansion. *J. Chem. Phys.*, 140, 204104.
- 8.- Gordon, M., Freitag, M., Bandyopadhyay P., Jensen, J. Kairys V. & Stevens, W.. (2001, January 2). The Effective Fragment Potential Method: A QM-Based MM Approach to Modeling Environmental Effects in Chemistry. *The Journal of Physical Chemistry A*, 105, pp. 293-307.
- 9.- Pruitt, S., Lean, S., Xu, P., Fedorov, D. & Gordon, M.. (2013, July 11). Hexamers and witchamers: Which hex do you choose?. *Computational and Theoretical Chemistry*, 1021, 70-83.

MODELADO MOLECULAR DE LA INTERACCIÓN DE LOS CODONES GCC, GCU Y GCT CON FORSTERITA, SIMULANDO UN GRADIENTE DE TEMPERATURA. UN MODELO DE QUÍMICA PREBIÓTICA

López Pérez J. Ulises^{1, 2*}, Acosta Fernández Rosa del Carmen², Ramos-Bernal, S.1, Negrón-Mendoza, A.1 and Heredia, A.1**

¹Instituto de Ciencias Nucleares, Universidad Nacional Autónoma de México, Circuito Exterior s/n, Ciudad Universitaria, C.P. 04510, México D.F., México.

²Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México, Ciudad Universitaria, México, D.F. C.P. 04510 México.

*Autor asistente

**Autor para correspondencia aheredia@nucleares.unam.mx

Resumen

La evolución molecular de macromoléculas tan complejas como el ADN o ARN, posiblemente debió tener como origen secuencias mínimas que al interactuar en un medio adecuado resultara en mayor complejidad. En este trabajo se eligieron tres codones hipotéticos mínimos, GCC, GCU y GCT para simular su interacción con forsterita (Mg_2SiO_4), un mineral que es una solución l mineral olivina y que es rico en Mg^{2+} . Diversos autores mencionan que los gradientes de temperatura podrían favorecer la formación de compuestos orgánicos más complejos por lo que se toma este mineral que está presente con grande abundancia en la Tierra y el espacio interestelar, para simular estas condiciones de importancia en Química prebiótica. *HyperChem 8.0.1* se usa para modela restas condiciones a escala molecular mediante el campo de fuerza MM+ y posteriormente el método semiempírico PM3. De forma preliminar, el codón GCC presenta una mayor estabilidad en MM+ y una pérdida de ésta cerca de los 60 °C en su interacción con la forsterita. El método semiempírico PM3 muestra una gran estabilidad de todos los codones, aunque mayor en los GCU y GCT. El codón GCU forma un puente de hidrógeno (2.05 Å) con el oxígeno del poliedro de coordinación del Mg^{2+} en el mineral, siendo este modelo el de mayor estabilidad. Su significado en Evolución química y Química prebiótica es analizado en este trabajo.

Introducción

La evolución química de los ácidos nucleicos se discute por su importancia por ser las moléculas que contienen el material genético¹. ¿Por qué este sistema de información está ampliamente distribuido en la naturaleza? Esto debería estar vinculado a sus propiedades fisicoquímicas y termodinámicas y así mismo con su estructura. En los procesos anteriores al origen de la Tierra primitiva (Figura 1, izquierda), es posible que estas propiedades debieron depender de las interacciones moleculares con sólidos inorgánicos presentes (Figura 1, derecha). En este sentido, y sabiendo que el Mg^{2+} estabiliza y hace biológicamente funcionales a los ácidos nucleicos, se presenta un modelo de Química prebiótica en el que codones hipotéticos primitivos² interactúan con un modelo de forsterita que es la solución sólida de la olivina rica en Mg. Este silicato es un mineral que comúnmente forma rocas³ se halla comúnmente en los granos del polvo interestelar y es muy abundante en la corteza y el manto de la Tierra. Estas características hacen de este sólido cristalino un buen candidato para reproducir las condiciones de Química prebiótica⁴.

las condiciones de Química prebiótica⁴.

La reconstrucción de secuencias de ARN y por ende de ADN desde los años setenta dio paso a las reconstrucciones moleculares hipotéticamente antiguas. Los codones hipotéticamente antiguos se determinaron a partir de enfermedades de expansión de tripletes siendo GCU y GCC regiones consenso que a su vez fueron determinadas como hipotéticamente primitivas². Estas moléculas y sólidos inorgánicos debieron estar sometidos a constantes cambios en el medio fisicoquímico y a gradientes de éstos. Un ejemplo actual son los manantiales hidrotermales que si bien difícilmente pudieron generar vida, sí son sitios de un notable gradiente químico térmico y bórico⁵. En este trabajo se simulan las interacciones de tres distintos codones hipotéticos con una superficie de forsterita para determinar sus sitios de unión en función al Mg^{2+} , su estabilidad termodinámica y calor de formación mediante el programa *HyperChem 8.0.16*. Los métodos utilizados permiten el estudio de moléculas relativamente complejas de bajos pesos moleculares interactuando con fases sólidas cristalinas. De forma preliminar, el codón GCC presenta una mayor estabilidad en MM+ y una pérdida de ésta cerca de los 60 °C en su interacción con la forsterita. El método semiempírico PM3 muestra una gran estabilidad de todos los codones, aunque mayor en los GCU y GCT. El codón GCU forma un puente de hidrógeno (2.05 Å) con el oxígeno del poliedro de coordinación del Mg^{2+} , siendo este modelo el de mayor estabilidad. Su significado en Evolución química y Química prebiótica es analizado en este trabajo.

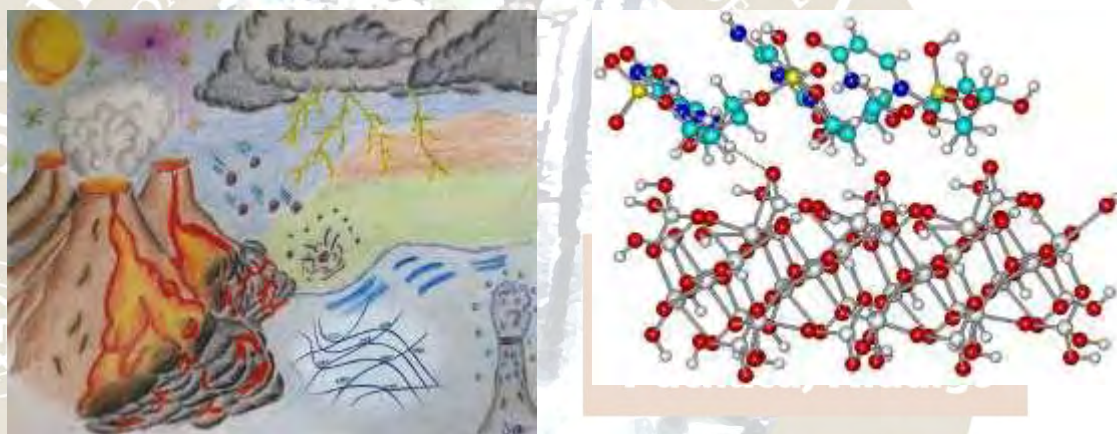


Figura 1. Las características de la Tierra primitiva (izquierda) permitieron el desarrollo de moléculas más complejas mediante la interacción de las moléculas orgánicas e inorgánicas (derecha). A la derecha se muestra la interacción del codón GCU con la superficie del mineral forsterita. La línea punteada indica un puente de hidrógeno.

Metodología

Se obtuvo la celda unidad del mineral forsterita, de la biblioteca de la *American Mineralogist Crystal Structure Database*⁷ para explorarlo con ayuda del programa *Avogadro 1.0.38*. Ésta fue guardada con una extensión (.MOL) y exportada a *HyperChem 8.0.1*. Es en *HyperChem* donde se edita la celda unidad respetando los parámetros cristalográficos. Manualmente se unieron los átomos para formar la red cristalina, compuesta de octaedros de Mg-O (número de coordinación 6) y tetraedros de Si-O (número de coordinación 4); una vez completados los enlaces, la celda unidad se expandió hasta obtener una superficie rectangular de aproximadamente $19 \times 10 \times 6 \text{ \AA}$ (Figura 1 derecha). La superficie de forsterita no fue optimizada. Por simplicidad en el modelo no se incluyeron poliedros incompletos dentro de la estructura cristalina, dando prioridad a tener una superficie estequiométricamente completa en el sólido. Se retiraron los poliedros de coordinación incompletos. Simulación computacional MM+

Se empleó el campo de fuerza MM+ para poner en contacto la forsterita con el codón y se optimizaron mediante ciclos de optimización de geometría (Polak-Ribiere conjugate gradient, RMS 0.0001 kcalÅ⁻¹mol⁻¹).

1) y dinámica molecular (0.25 picosegundos en cada ciclo). Para la dinámica molecular se seleccionaron diferentes temperaturas de simulación (273, 288, 298, 313, 333, 353 K) y se salvaron los resultados en gráficas de datos promedio (snapshots de energía total (Etot), energía cinética (Ekin), energía potencial (Epot) y temperatura (T)).

PM3

Posteriormente estas estructuras optimizadas se usaron para el método PM3 semiempírico. Igualmente se emplearon ciclos de optimización de geometría (Polak-Ribiere conjugate gradient, RMS 0.0001 kcalÅ⁻¹mol⁻¹, UHF) y dinámica molecular (0.25 dos picosegundos y temperaturas de 273, 288, 298, 313, 333, 353 K). En este método se utilizó sólo un octaedro de magnesio y un tetraedro de silicato como unidad básica de la red cristalina de la forsterita. Para simular los efectos de la radiación se cambiaron los parámetros de simulación a carga de -1 y multiplicidad del espín 2 (semi-empirical options, single point).

Los codones fueron colocados de manera tal que se diera la mayor interacción mineral-codón. Esto se realizó antes de comenzar la modelación en *HyperChem 8.0.1* seleccionando sólo la parte orgánica.

Resultados y discusión de resultados

La simulación computacional MM⁺ indica una mayor estabilidad en el codón GCC (Tabla 1, Figura 2). Estas interacciones están estabilizadas por interacciones geométricas y de enlaces débiles. Se observa una desestabilización de dicho codón a los 60 °C.

Tabla 1. Datos obtenidos de la simulación (optimización de geometría) en MM⁺.

Temp (K)	Temp (°C)	Energía Total (kcal/mol)		
		GCC	GCU	GCT
273	0	57.1186	58.5151	60.8494
288	15	56.1447	58.5149	61.4625
298	25	56.1515	58.1818	61.0849
313	40	56.3083	59.4762	61.0346
333	60	59.5702	58.3683	60.7637
353	80	57.1218	58.8631	60.7874

En el caso de la simulación con el método semiempírico los resultados difieren en la estabilidad, dando el codón GCU la mayor estabilidad. Es relevante notar que el aumento de la temperatura también aumenta la estabilidad del codón mencionado. El significado termodinámico de este comportamiento podría vincularse, en este caso, a un aumento de la fuerza de interacción GCU-forsterita. En el gradiente de temperaturas entre 0 y 40 °C, donde se encuentran las temperaturas de la Tierra primitiva y la actual, presenta un comportamiento oscilante (Tabla 2, Figura 3). El estudio de los gradientes de temperatura ofrece datos de los cambios de energía en el sistema molecular interactuando con el mineral. La interacción con radiaciones ionizantes fue más común en la Tierra primitiva que en la actualidad, debido a una atmósfera en formación, por lo cual simulamos, a temperatura ambiente actual nuestros sistemas codón-forsterita, codón con radical libre (Tabla 2, datos en negritas). GCU resulta con la menor energía y la formación de un puente de hidrógeno con el octaedro de magnesio. Resulta importante mencionar que el magnesio es un catión que estabiliza y hace funcional a los ácidos nucleicos.

Figura 2. Energía total obtenida de la simulación (optimización de geometría).



Tabla 2. Energías obtenidas de optimización de geometría en PM3.

Temp (K)	Temp (°C)	Energía Total (kcal/mol)			Energía Total (kcal/mol)		
		GCC	GCU	GCT	GCC	GCU	GCT
273	0	-	-	-	-	-983.93	-
		268453.06	277911.75	274596.03	888.07		957.15
288	15	-	-	-	-	-982.86	-
		268453.50	277910.68	274593.59	888.51		954.72
298	25	-268453.50 /	-277911.31	-	-	-983.49	-
		268486.87	277947.78	274593.03	888.50		954.15
313	40	-	-277910.87	-	-	-983.06	-
		268453.45		274596.03	888.43		954.59
333	60	-	-277911.72	-	-	-983.89	-
		268452.34		274593.25	888.36		954.36
353	80	-	-277913.69	-	-	-985.87	-
		268452.50		274593.25	888.51		954.36

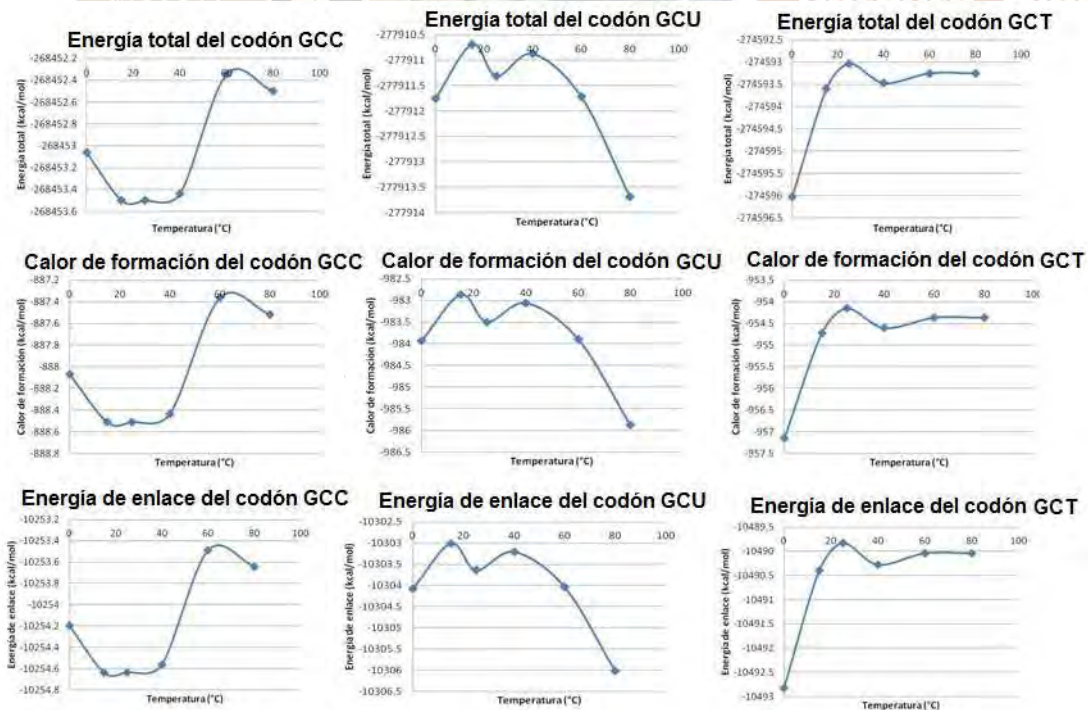


Figura 3. Energía total de los codones (a) GCC, (b) GCU, (c) GCT obtenidas del método PM3 de optimización de geometría energía.

Calor de formación Energía de enlace

Conclusiones

El modelo propuesto sugiere que el incremento en la temperatura para nuestros codones hipotéticos aumenta su estabilidad ($GCU > GCT > GCC$) con regiones oscilantes en el gradiente de temperatura correspondiente a 0 °C hasta 40 °C. Un posible acercamiento a las interacciones entre los codones y la estructura mineral debe estudiarse experimentalmente. Nuestra simulación confirma el hecho de que los distintos codones tienen diferentes características termodinámicas en el gradiente de temperaturas y que la interacción con el mineral podría tener un papel estabilizador. De forma global se observa menor estabilidad a temperaturas entre 0 y 40 °C, lo que indicaría un mayor dinamismo en la formación de estos compuestos a estas temperaturas. En un manantial hidrotermal, estos codones aumentarían de forma relativa su estabilidad. Las simulaciones con radicales libres no modifican las tendencias en las energías calculadas. En nuestro grupo de trabajo estamos ampliando nuestras investigaciones para conocer los detalles específicos de estas simulaciones y se planea hacer adsorciones de secuencias hipotéticas primitivas en este tipo de olivina. Agradecimientos:

Al proyecto PAPIIT IA203616.

Referencia

1. Eigen, M. & Winkler-Oswatitsch, R. Transfer-RNA: the early adaptor. *Naturwissenschaften* **68**, 217–228 (1981).
2. Trifonov, E. & Berezovsky, I. Molecular evolution from abiotic scratch. *FEBS Lett.* **527**, 1–4 (2002).
3. Degens, E. T. *Perspectives on Biogeochemistry*. (Springer Science & Business Media, 2012).
4. Colín-García, M., García-Martínez, J.L., Negrón-Mendoza, A., Ortega Gutiérrez, F., Ramos-Bernal, S., Sánchez-Román, M., Valdivia-Silva, J.E. Olivine: It's Role in Chemical Evolution and in the Origin of Life pp. 221-244. Available at: https://www.novapublishers.com/catalog/product_info.php?products_id=31681. (Accessed: 15th July 2016)
5. Tarasov, V. G. Effects of shallow-water hydrothermal venting on biological communities of coastal marine ecosystems of the western Pacific. *Adv. Mar. Biol.* **50**, 267–421 (2006).
6. Chemistry Software, HyperChem, Molecular Modeling. Available at: <http://www.hyper.com/>. (Accessed: 15th July 2016)
7. Finkelstein, G. J. *et al.* Phase transitions and equation of state of forsterite to 90 GPa from single-crystal X-ray diffraction and molecular modeling. *Am. Mineral.* **99**, 35–43 (2014).
8. Avogadro - Free cross-platform molecule editor. Available at: http://avogadro.cc/wiki/Main_Page. (Accessed: 15th July 2016)

probable que las bases nitrogenadas se enlazaran a los otros fragmentos de compuestos orgánicos, formadores de los nucleótidos, de forma gradual e interactuando con minerales de amplia distribución como es la forsterita (solución sólida de la olivina rica en Mg^{2+}). Es posible que las condiciones químicas de interacción con los minerales y con las radiaciones ionizantes dieron esta selección natural molecular de síntesis prebiótica. Sabiendo que la relevancia del radical Mg^{2+} en que estabiliza, y hace energéticamente funcionales a los ácidos nucleicos, se presenta una simulación computacional de formación de codones hipotéticos primitivos² en que la ruta de síntesis varía dependiendo de la interacción con la forsterita. Estas condiciones moleculares y ambientales (la simulación de la formación de radical libre por interacción con radiaciones ionizantes) pudieron ser relevantes como eventos selectivos. La forsterita comúnmente forma rocas³ y se halla en procesos ígneos en la corteza y el manto terrestre. Estas características hacen de este sólido cristalino un potencial candidato para funcionar como elemento selectivo y catalítico en Química prebiótica⁴. Nuestros resultados preliminares muestran que el codón GCU en la superficie del mineral posee un calor de formación menor al modelo GCU sin mineral lo que es consistente con el posible papel catalítico de este mineral.

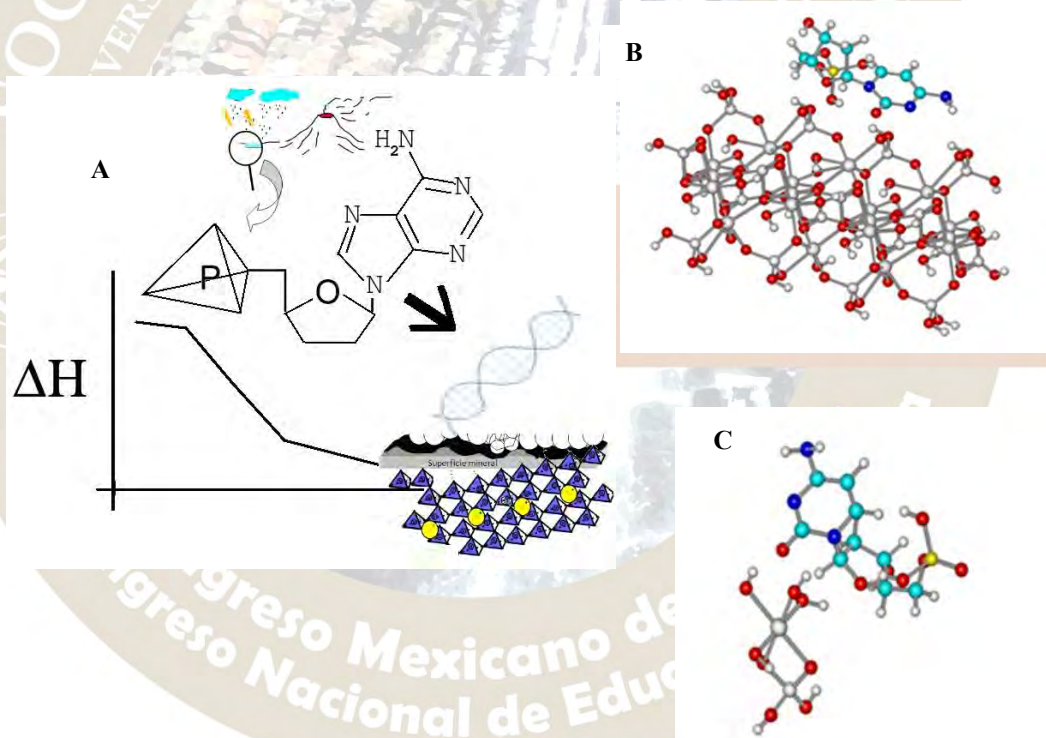


Figura 1. A, Representación gráfica de la formación de una cadena de ADN en condiciones de la tierra primitiva. B y C, *codones hipotéticos primitivos* interactuando con la superficie de la forsterita.

Metodología

Se obtuvo la celda unidad del mineral forsterita y se editó para obtener una superficie (Mg_2SiO_4 , Triclinico, SG: P1(1), $4.7620 \times 10.2440 \times 5.9890 \text{ \AA}$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$) de la base de datos de *American Mineralogist Crystal Structure Database*⁷, empleando el programa *Avogadro 1.0.38*. Se exploró la estructura y se obtuvieron sus parámetros y se exportó a *HyperChem 8.0.1* (extensión .MOL). Ya en *HyperChem* se modificó la celda

unidad respetando los parámetros cristalográficos de la forsterita. De forma manual se agregaron los enlaces para formar la red cristalina, compuesta de octaedros de Mg-O (número de coordinación 6) y tetraedros de Si-O (número de coordinación 4); ya con la celda unidad completa, se extendió para formar una superficie mineral de forma rectangular cuya dimensión es de $19 \times 10 \times 6 \text{ \AA}$ (Figura 1 derecha). La superficie del mineral no fue optimizada en MM+ (fixed atoms). Por simplicidad en el modelo no se incluyeron poliedros incompletos dentro de la estructura cristalina, dando prioridad a tener una superficie estequiométricamente completa en el sólido. Una vez terminada la edición de la parte inorgánica se construyó el codón (GCU, GCC y GCT), para ponerlo a interactuar con forsterita, estos codones se construyeron a partir de la base de datos contenida en el programa *HyperChem 8.0.1*.

Simulación computacional MM+

La primera interacción entre la parte inorgánica, forsterita, y el codón (GCU, GCC y GCT), se realizó con el campo de fuerza MM+. Una vez juntos, se optimizaron mediante ciclos de optimización de geometría (Polak-Ribiere conjugate gradient, RMS $0.0001 \text{ kcal \AA}^{-1} \text{ mol}^{-1}$) y dinámica molecular (0.25 picosegundos en cada ciclo). Para la dinámica molecular se seleccionó la temperatura de trabajo (298 K), y se recopilaron los resultados. Las optimizaciones de geometría y los procesos de dinámica molecular se realizaron sobre los nucleótidos y posteriormente en los codones hipotéticos.

PM3

Luego de ser optimizadas mediante MM+, estas estructuras, parte orgánica y parte inorgánica, fueron optimizadas nuevamente, pero ahora con el método semiempírico PM3. De igual forma se emplearon ciclos de optimización de geometría (Polak-Ribiere conjugate gradient, RMS $0.0001 \text{ kcal \AA}^{-1} \text{ mol}^{-1}$, UHF) y dinámica molecular (0.25 dos picosegundos y temperatura de 273 K). Para este método se utilizó una estructura mínima (un octaedro de magnesio y un tetraedro de silicato) de la red cristalina de la forsterita. Para simular los efectos de la radiación ionizante se cambiaron los parámetros de simulación a carga de -1 y multiplicidad del espín 2 (semi-empirical options, single point). Los codones fueron colocados a *ca.* 5 Å de distancia del mineral. Esto se realizó antes de comenzar la modelación en *HyperChem 8.0.1* seleccionando sólo la parte orgánica. De igual forma los nucleótidos fueron colocados a una distancia similar.

Resultados y análisis de resultados.

De la simulación en el campo de fuerza MM+ (**Figura 2, izquierda**) se observa que los nucleótidos son más estables al interactuar con el mineral forsterita, y que el nucleótido más estable es la citidina, **Tabla 2**, por lo que el codón GCC sería el más estable, ya que en su estructura contiene dos nucleótidos de citidina, haciéndolo más estable. El codón GCU resultaría el menos estable al contener en su estructura al uracil, nucleótido con la energía total mayor, siendo a su vez el más inestable, ver energías en **Tabla 1**.

Esto es congruente cuando se compara con la **Figura 2, derecha**, en donde GCC sigue siendo el codón más estable en un gradiente de temperatura. Las interacciones que se dan, están estabilizadas por interacciones geométricas y de enlace débil. Es en la **Figura 2, derecha**, donde observamos que a $25 \text{ }^\circ\text{C}$ se tiene un mínimo de energía común para los tres *codones hipotéticos primitivos*.

Tabla 1. Datos obtenidos de la simulación (optimización de geometría) en MM+ para los codones hipotéticos.

Temperatura (K)	Temperatura (°C)	Energía total (kcal/mol)		
		GCC	GCU	GCT
273	0	57.1186	58.5151	60.8494
288	15	56.1447	58.5149	61.4625
298	25	56.1515	58.1818	61.0849
313	40	56.3083	59.4762	61.0346
333	60	59.5702	58.3683	60.7637
353	80	57.1218	58.8631	60.7874

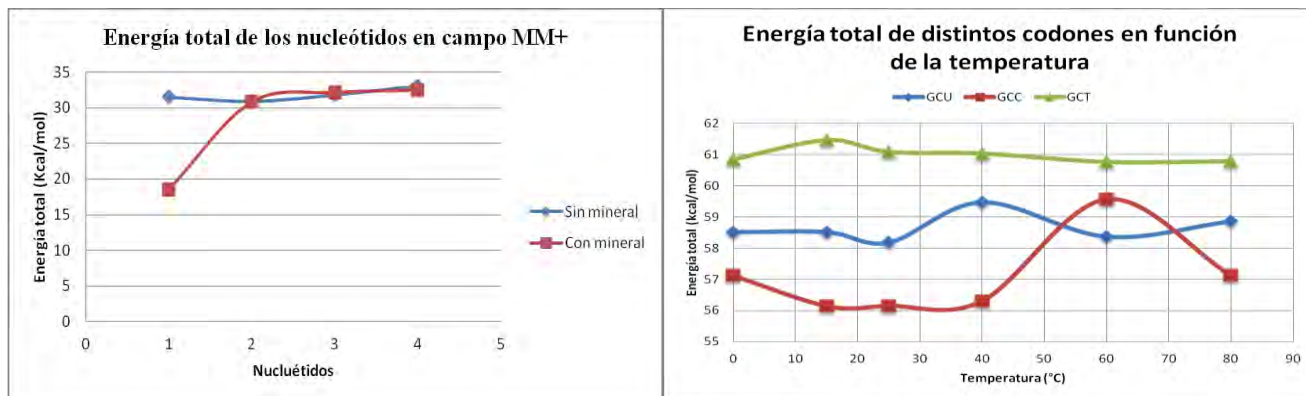


Figura 2, izquierda. Energía total obtenida de la simulación (optimización de geometría) en campo MM+. La línea azul representa a los nucleótidos sin interacción con el mineral, por otro lado la línea roja representa la tendencia energética de los nucleótidos en interacción con el mineral forsterita. **Figura 3, derecha.** Energía total obtenida de la simulación (optimización de geometría) para los codones hipotéticos en un gradiente de temperatura.

Tabla 2. Datos obtenidos de la simulación (optimización de geometría) en MM+, para los nucleótidos a temperatura de 298 K en interacción con la forsterita y sin interacción con la forsterita.

	Nucleótido	Sin mineral	Con mineral
		Energía Total	Energía Total
1	Citidina	31.5	18.5
2	Guanosina	30.9	30.8
3	Timina	31.8	32.15
4	Uracilo	33.1	32.5

De forma general, la simulación en PM3 (**Figura 4 a**), es consistente con el resultado de MM+ de los nucleótidos, observando una mayor estabilidad al interactuar estos con la forsterita. Los nucleótidos guanosina y uracil, son los que presentan mayor estabilidad y no la citidina, como en MM+. En la **Figura 4 b**, se presentan las energías de enlace donde la guanosina nuevamente es el nucleótido más estable.

Tabla 3. Datos obtenidos de la simulación (optimización de geometría) en PM3. Distintas energías de los nucleótidos en interacción y sin interacción con la forsterita. Esta simulación fue sin radical.

Nucleótido	Sin radical libre						
	Energía total (kcal/mol)	Sin mineral			Con mineral		
		Energía de enlace (kcal/mol)	Calor de formación (kcal/mol)	Energía total (kcal/mol)	Energía de enlace (kcal/mol)	Calor de formación (kcal/mol)	
1	-91085.9	-3447.5	-348.6	-91119.1	-3480.7	-381.8	
2	-3766.2	-3792.9	-297.1	-101319.9	-3847	-351.2	
3	-3624.6	-3647.2	-378.8	-97291.9	-3749.1	-480.7	
4	-100541.7	-3494.4	-441.5	-100541.7	-3494.5	-441.5	

Tabla 4. Datos obtenidos de la simulación (optimización de geometría) en PM3, en la tabla se muestran los datos termodinámicos de los nucleótidos en interacción y sin interacción con la forsterita, esta simulación fue sin radical libre.

Nucleótido	Con radical libre					
	Sin mineral			Con mineral		
	Energía total (kcal/mol)	Energía de enlace (kcal/mol)	Calor de formación (kcal/mol)	Energía total (kcal/mol)	Energía de enlace (kcal/mol)	Calor de formación (kcal/mol)
Citidina	-91126	-3487	-388	-91159	-3521	-422
Guanosina	-101337	-3864	-368	-101372	-3899	-403
Timina	-97262	-3719	-451	-97313	-3770	-502
Uracilo	-100580	-3532	-480	-100573	-3526	-473

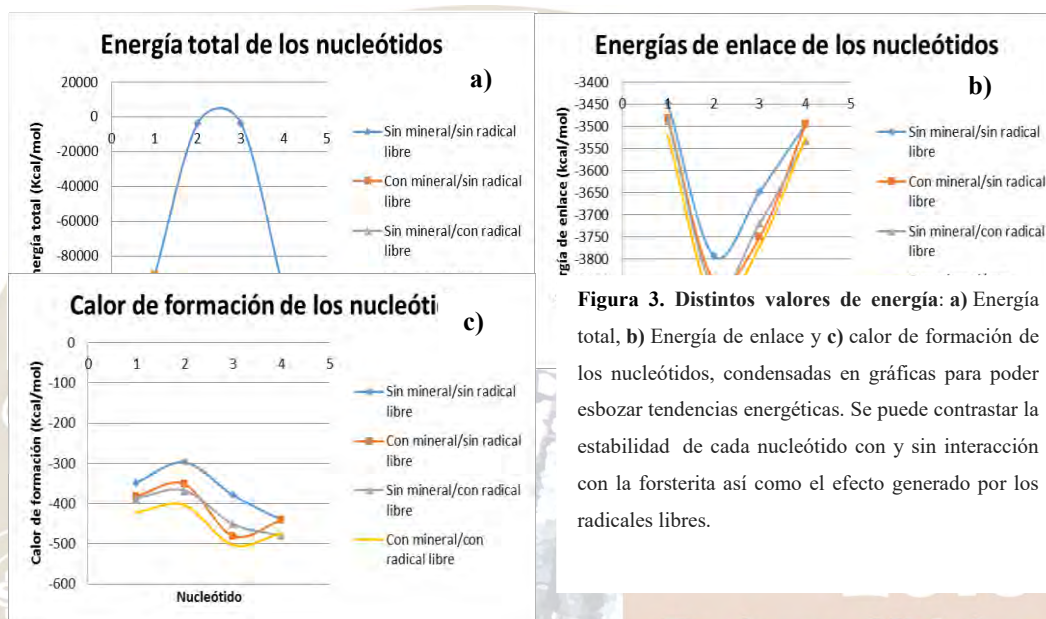


Figura 3. Distintos valores de energía: a) Energía total, b) Energía de enlace y c) calor de formación de los nucleótidos, condensadas en gráficas para poder esbozar tendencias energéticas. Se puede contrastar la estabilidad de cada nucleótido con y sin interacción con la forsterita así como el efecto generado por los radicales libres.

En la **Figura 4** se sintetizan los valores de calor de formación de nuestros modelos. Es una exploración a temperatura ambiente, con/sin radical y con/sin mineral. Como resultado, se observa que los nucleótidos tienen mayor estabilidad termodinámica al interactuar con el mineral forsterita y con radical. En la Tierra primitiva la radiación ionizante debió ser más intensa que en la Tierra actual favoreciendo los procesos de evolución química de estas secuencias y de los nucleótidos. En el caso del mineral forsterita, se mencionó con anterioridad que al ser un mineral básico en Mg^{2+} , catión que estabiliza y hace funcionales a los ácidos nucleicos. Esto tiene una probable relevancia en los valores de energías cada vez más negativas obtenidos en este estudio. El saber por qué de la afinidad molecular y como coadyuva este catión en el proceso de evolución molecular, aunque es objeto de un estudio adicional, no deja de ser elemento central en los complejos procesos prebióticos y además, es consistente con el hecho de que la biofuncionalidad y estabilidad termodinámica de las moléculas genéticas, depende del Mg^{2+} . En nuestro modelo, se sugiere que el Mg^{2+} pudo tener origen en los minerales y más específicamente, la forsterita.

Tabla 5. Datos de ΔH sin radicales y ΔH con Radicales libres, con/sin mineral, de los codones hipotéticos primitivos y de los nucleótidos que los forman, obtenidos de la simulación (optimización de geometría) en PM3, para observar la plausibilidad de formación.

Coordenada de reacción	Sin mineral	Sin mineral	Con mineral	Con mineral
		ΔH (kcal/mol)	$\Delta H + Rad$ (kcal/mol)	ΔH (kcal/mol)
1 Citidina	-348	-388	-381	-422
2 Guanosina	-297	-368	-351	-403

3	Timina	-378	-451	-480	-502
4	Uracilo	-441	-480	-441	-473
5	GCC	-582	-941	-888	-921
6	GCT	-661	-988	-954	-990
7	GCU	-676	-923	-983	-1019

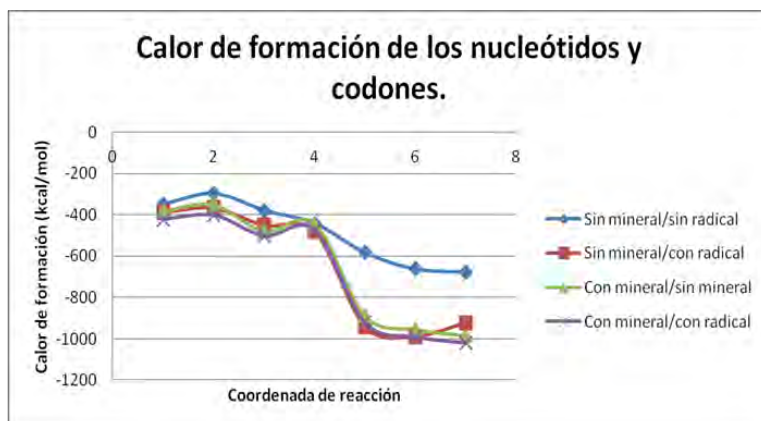


Figura 4. Valores de energías de ΔH (sin radicales libres y con radicales libres, con/sin mineral) de los nucleótidos y codones hipotéticos primitivos obtenidos de la simulación con PM3 (optimización de geometría).

Conclusión

Los resultados obtenidos de las simulaciones nos muestran, mediante los parámetros de temperatura ambiente, cercanas a las de la Tierra primitiva (temperatura de 25 °C) y un mineral común en la Tierra (forsterita) y presencia de radiación ionizante (radical libre) que pudieron tener un papel importante en la evolución molecular de nucleótidos y de las pequeñas secuencias que se convertirían posteriormente en las complejas macromoléculas de ADN o ARN. En todos los casos los codones fueron estabilizados (valores más negativos) cuando se hacían interactuar con el radical libre y la fase mineral. En nuestro trabajo actual muy importante entender la estabilidad que les confieren los radicales libres y grupos inorgánicos a las macromoléculas, siendo esta investigación un avance en estos fenómenos originados en la Tierra primitiva.

Agradecimientos

Al proyecto PAPIIT IA203616.

Referencias

- Eigen, M. & Winkler-Oswatitsch, R. Transfer-RNA: the early adaptor. *Naturwissenschaften* **68**, 217–228(1981).
- Trifonov, E. & Berezovsky, I. Molecular evolution from abiotic scratch. *FEBS Lett.* **527**, 1–4 (2002).
- Degens, E. T. *Perspectives on Biogeochemistry*. (Springer Science & Business Media, 2012).
- Colín-García, M., García-Martínez, J.L., Negrón-Mendoza, A., Ortega Gutiérrez, F., Ramos-Bernal, S., Sánchez-Román, M., Valdivia-Silva, J.E. Olivine: It's Role in Chemical Evolution and in the Origin of Life pp. 221-244. Available at: https://www.novapublishers.com/catalog/product_info.php?products_id=31681. (Accessed: 15th July 2016)
- Tarasov, V. G. Effects of shallow-water hydrothermal venting on biological communities of coastal marine ecosystems of the western Pacific. *Adv. Mar. Biol.* **50**, 267–421 (2006).
- Chemistry Software, HyperChem, Molecular Modeling. Available at: <http://www.hyper.com/>. (Accessed: 15th July 2016)
- Finkelstein, G. J. *et al.* Phase transitions and equation of state of forsterite to 90 GPa from single-crystal X-ray diffraction and molecular modeling. *Am. Mineral.* **99**, 35–43 (2014).
- Avogadro - Free cross-platform molecule editor. Available at: http://avogadro.cc/wiki/Main_Page. (Accessed: 15th July 2016)

- ⁱ Farmer, T. J. and Mascal, M. *Platform Molecules*. In *Introduction to Chemicals from Biomass*. 2nd Ed. Clark, J.; Deswarte, F., Eds. John Wiley & Sons. West Sussex, 2015; 89-155.
- ⁱⁱ Gladiali, S.; Alberico, E. *Chem. Soc. Rev.* **2006**, 35, 226.
- ⁱⁱⁱ Sevier, C. S.; Kaiser, C. A. *Nat. Rev. Mol. Cell Biol.* **2002**, 3 (11), 836-847.
- ^{iv} Kirihara, M.; Asai, Y.; Ogawa, S.; Noguchi, T.; Hatano, A.; Hirai, Y. *Synthesis* **2007**, 3286-3289 and references included within.
- ^v Selected examples: a) Olah, G. A.; Narang, S. C.; Field, L. D.; Karpeles, R. *J. Org. Chem.* **1981**, 46, 2408-2410. b) Xiao, X.; Feng, M.; Jiang, X. *Chem. Commun.* **2015**, 51, 4208. c) Iranpoor, N.; Firouzabadi, H.; Jamalian, A. *Synlett* **2005**, (9), 1447-1449 and references included within.
- ^{vi} Tapia-Pineda, A.; Perez-Arrieta, C.; Silva-Cuevas, C.; Paleo, E.; Lujan-Montelongo, J. A. *J. Chem. Educ.* **2016**, 93. ASAP. DOI: 10.1021/acs.jchemed.6b00102
- ^{vii} Zhang, D.; Ye, F.; Xue, T.; Guan, Y.; Wang, Y. M. *Catalysis Today* **2014**, 234, 133-13, and references included within.
- ^{viii} Ertl G.; Knözinger, H.; Schüth, F.; Weitkamp, J. *Handbook of Heterogeneous Catalysis*. 2nd Ed. Weinheim: Wiley-VCH, 2008.
- ^{ix} Wuts, P. G. M. and Green, T. W. *Greene's Protective Groups in Organic Synthesis*, 4th ed.; Wiley-Interscience: New York, 2007.
- ^x Kirihara, M.; Naito, S.; Nishimura, Y.; Ishizuka, Y.; Iwai, T.; Takeuchi, H.; Ogata, T.; Hanai, H.; Kinoshita, Y.; Kishida, M.; Yamazaki, K.; Noguchi, T.; Yamashoji, S. *Tetrahedron* **2014**, 70, 2464-2471.
- ^{xi} Wei, W.; Liu, X.; Yang, D.; Dong, R.; Cui, Y.; Yuan, F.; Wang, H. *Tetrahedron Lett.* **2015**, 56, 1808-1811.
- ^{xii} a) Horner, L.; Gross, A. *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1955**, 591, 117-1134. b) Doomes, E.; Clarke, U.; Neitzel, J. J. *J. Org. Chem.* **1987**, 52, 1540-1543.
- ^{xiii} Zincke, Th.; Frohneberg, W. *Ber.* **1910**, 43, 837-848.
- ^{xiv} Bredikhin, R. A.; Usatenko, D. O.; Maksimov, A. M.; Platonov, V. E. *Procedia Chem.* **2015**, 265 – 271.
- ^{xv} a) Lennartson, A.; Quant, M.; Moth-Poulsen, K. *Synlett* **2015**, 26, 1501-1504. b) Poshkus, A. C.; Herweh, J. E.; Magnotta, F. A. *J. Org. Chem.* **1963**, 28(10), 2766-2799. c) Palmieri, G. *Tetrahedron* **1983**, 39(24), 4097-4101. d) Gilbert, E. E. *Synthesis* **1969**, (1), 3-10 and references included within.
- ^{xvi} Sweetman, S. C. Analgesics Anti-inflammatory Drugs and Antipyretics. In *Martindale The Complete Drug Reference*; Sweetman, S. C., Ed.; Pharmaceutical Press: London, 2009. pp. 1-133, 158-361
- ^{xvii} Sweetman, S. C. Antibacterials. In *Martindale The Complete Drug Reference*; Sweetman, S. C., Ed.; Pharmaceutical Press: London, 2009. pp. 158-361
- ^{xviii} a) Bonk, J. D.; Amos, D. T.; Olson, S. J. *Synth. Commun.* **2007**, 37(12), 2039-2050. b) Bahrami K.; Khodaei M. M.; Soheilzad M. *J. Org. Chem.* **2009**, 74, 9287. c) Bahrami K.; Khodaei M. M.; Soheilzad M.; *Tetrahedron Lett.* **2010**, 51, 4843. d) Veisi H.; Ghorbani-Vaghei R.; Hemmati S.; Mahmoodi J. *Synlett*, **2011**, 16, 2315. f) Maleki B.; Hemmati S.; Tayebce R.; Salemi S.; Farokhzad Y.; Baghayeri M.; Zonoz F. M.; Akbarzadeh E.; Moradi R.; Entezari A.; Abdi M. R.; Ashrafi S. S.; Taimazi F.; Hashemi M. *Helvetica Chimica Acta* **2013**, 96, 2147.



51° CONGRESO MEXICANO DE QUÍMICA

35° CONGRESO NACIONAL DE EDUCACIÓN QUÍMICA

SOCIEDAD QUÍMICA DE MÉXICO, A.C.

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE HIDALGO

2016
Pachuca, Hidalgo

“LA QUÍMICA NOS UNE”

TRABAJOS PROFESIONALES

I

Áreas científicas

Bioquímica (BIOQ), Biotecnología (BTEC), Catálisis (CATL), Educación Química (EDUQ), Electroquímica (ELEQ), Fisicoquímica (FISQ), Química Analítica (QANA), Química Ambiental (QAMB), Química Bioinorgánica (QBIN), Química de Alimentos (QALI), Química de Materiales (QMAT)

CONTENIDO

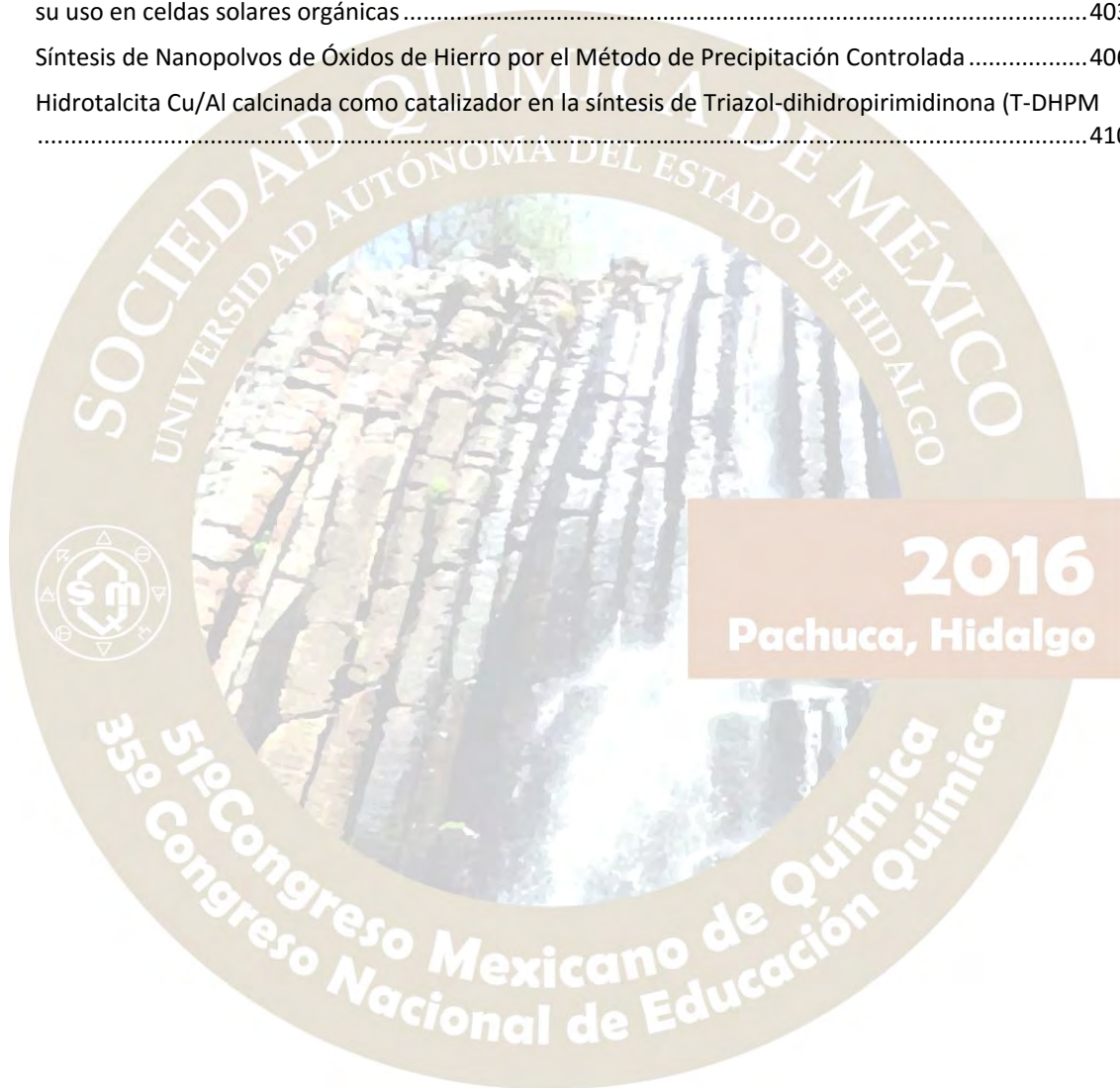
Derechos de autor y propiedad intelectual.....	7
Bioquímica (BIOQ)	9
Purificación y caracterización de péptidos neurotóxicos provenientes del veneno de <i>Carybdea marsupialis</i>	9
Aislamiento, purificación y estudio de los efectos neurotóxicos de Pc-1sPLA ₂ presente en el veneno de <i>Palythoa caribaeorum</i>	13
Biotecnología (BTEC)	17
Influencia del método de obtención de un extracto de origen vegetal en la síntesis de nanoestructuras de AgCl/Ag.....	17
Síntesis de nanopartículas de plata a partir del filtrado libre de células de <i>Trichoderma atroviride</i> obtenido en diferente fase de crecimiento	21
Caracterización de <i>Flourensia resinosa</i> , una alternativa para la producción de biodiesel en México. ...	24
Catálisis (CATL)	27
Complejos Organometálicos con Ligandos Triazenuro Funcionalizados con Imidazoles: Síntesis, Estructura y Actividad Catalítica.....	27
Síntesis, caracterización y prueba de catalizadores másicos NiMo para HDS de 4,6-DMDBT	30
Ruptura de un triéster de fosfato modelo de Paraoxón mediante una Catálisis Ácido-Base con guanidina	34
Educación Química(EDUQ)	37
Práctica: Exposición de una Atmósfera Simulada de Marte a la acción de ondas de choque inducidas por procesos atmosféricos asociados a plasmas calientes.....	37
Métodos simples para determinar la Constante Universal R.....	42
Evaluación de mapas conceptuales.....	45
Portafolios como herramienta de auto-evaluación.....	47
Enseñanza e Investigación de Productos Naturales: del Siglo XX al XXI	50
Uso de una analogía para facilitar la conversión de potenciales a diferentes electrodos de referencia	52
Comprensión de la relación estructura-propiedad de algunos grupos funcionales a través del desarrollo de habilidades de pensamiento	54
Desarrollo de habilidades de pensamiento científico a través de la enseñanza de las propiedades periódicas de los elementos químicos.	57
Estudio potenciométrico de ácido acetil salicílico: cinética de hidrólisis básica	63
Enseñanza aprendizaje de reacciones orgánicas de óxido-reducción, basada en mapas conceptuales como una alternativa metodológica a nivel bachillerato	67
Cómo ha preparado el plan de estudios a nuestros alumnos en carreras relacionadas con la química	71
Detección de material orgánico en suelos por la técnica de Pi-CG-EM, utilizando el protocolo de la misión Vikingo en la búsqueda de vida en Marte.	74
Química verde: una experiencia de intervención en el nivel medio superior	77
Evolución de las representaciones previas de los estudiantes hacia los conceptos científicos utilizando una secuencia didáctica con actividades POE	81
Comparación entre los factores que influyen en el éxito académico entre dos carreras universitarias en la Facultad de Ciencias Químicas.....	84

Determinar la relación existente entre estilos de aprendizaje, rendimiento académico y autoestima en los estudiantes de nuevo ingreso a la carrera de Químico Farmacéutico Biólogo de la Universidad Autónoma de Nuevo León.....	88
Relación de la autoestima en el éxito escolar en los estudiantes de ingeniería de la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Autónoma de Nuevo León	91
La argumentación como estrategia didáctica en el aula escolar.....	94
Acontecimientos públicos dentro de la evaluación en química	97
La importancia de la notación en la enseñanza de Termodinámica	101
Propuesta de Abordaje Experimental para la Química de Grupos Funcionales.....	106
Espectroscopía Infrarroja a nivel teórico, como técnica para la integración en la enseñanza-aprendizaje.....	109
Perfeccionamiento Y Control Del Procedimiento Evaluativo De Los Conocimientos Y Habilidades Adquiridas Por Los Estudiantes En Curso De Bioquímica.	112
Docencia Universitaria. En La Universidad Autónoma Metropolitana Y Los Sistemas Tutoriales	115
Diseño de un Sistema Multimedia Interactivo Lúdico de los Estados de la Materia.....	118
Diseño de un Sistema Multimedia sobre los Fenómenos Naturales para niños Hipoacúsicos	121
Práctica: Degradación de nutrientes por oxidantes (clorados) presentes en el suelo marciano. Réplica del experimento de liberación marcada “Labeled release” realizado por la misión Vikingo.....	125
Estudio exploratorio sobre la aplicación del sistema 4mat de estilos de aprendizaje, en la enseñanza de biomoléculas del programa de Química del nivel Medio Superior.	128
Propuesta Didáctica para el Proceso de la Enseñanza y Aprendizaje del tema Rapidez de Reacción química a nivel bachillerato.....	132
Una App-juego sobre la Nomenclatura de Compuestos Orgánicos	135
El conocimiento pedagógico de profesores de química del nivel medio superior.....	138
XXV Olimpiada Nacional de Química: identificación de los analgésicos más utilizados en México, por medio de reacciones de identificación y de la cromatografía en capa fina.	142
Análisis de la presencia de actividades que favorecen el desarrollo de habilidades científicas en guiones experimentales para el Laboratorio de Química General.....	145
Pesar para contar	149
La Modelización, estrategia en cursos de formación docente.	152
La Manteleta: Jarra del buen beber, un material didáctico para orientar a la población estudiantil sobre el consumo adecuado de bebidas.	155
Enseñanza de ácidos y bases.....	159
La evaluación en Química Inorgánica. ¿Cómo evaluamos y cómo nos evaluamos?.....	162
Planeación de Actividades para la Promoción de Competencias en un Curso de Laboratorio de Química	166
Estrategia para el aprendizaje significativo de la Química en las carreras de Ingeniería en Ciencias de la Tierra, mediante teoría, aplicaciones y casos prácticos, en la Facultad de Ingeniería de la UNAM (Proyecto PAPIME PE103116)	170
¡Arma tu menú saludable! Proyecto PAPIME PE203215.....	173
Nuevos paradigmas en Ingeniería Química.....	177
Cambios en la enseñanza de la química en la Escuela Nacional de Conservación, Restauración y Museografía.....	180
Reflexión de cómo se han integrado las Tecnologías de la Información y Comunicación (TIC) al contexto educativo.....	184

Diseño de Experiencias en la Introducción a la Química Orgánica Experimental	188
Estudio potenciométrico y conductimétrico de las etapas de la determinación de ácido acetilsalicílico mediante microvaloraciones automatizadas	192
Arte, didáctica y evaluación: tres enfoques de la educación química desde la óptica normalista.	196
Estrategia didáctica basada en situaciones reales para la enseñanza y aprendizaje de grupos funcionales	200
Estrategia didáctica para la enseñanza de biomoléculas	204
La evaluación formativa y sumativa de la bitácora en el Laboratorio Unificado de Físicoquímica.	208
Optimización de Experimentos en Química Orgánica. Máxima Eficiencia Mínimo Impacto Ambiental: Hidrólisis de Nitrilos.	212
Evaluación de la Verdosidad de la Síntesis del Complejo Cobre-Dimetilsulfóxido	215
Uso de Tecnologías de Información y Comunicación en la Enseñanza de Cursos de Físicoquímica: Combinando Modalidades de Enseñanza Tradicional a Distancia y Aula Invertida	218
Uso de cartas descriptivas para la enseñanza de modelos atómicos a nivel bachillerato	222
Efecto de la base en la Síntesis de diferentes benzamidas de varios aminoácidos. Experimentos con máxima eficiencia y mínimo impacto ambiental. Química Orgánica (IV).....	225
Electroquímica(ELEQ)	229
Evaluación de la mezcla cafeína-nicotina como inhibidor de la corrosión en el acero 1018.	229
Evaluación electroquímica de inhibidores de corrosión de origen natural en sistemas salinos en bronce	233
Transformación y remoción electroquímica del dibenzotiofeno y sus derivados alquilados en mezclas CH ₃ CN/H ₂ O sobre ánodos dimensionalmente estables y carbono	236
Análisis Electroquímico de la Reacción de Oxidación de Metanol sobre NPs de Pt/C y Au@Pt/C.....	239
Evaluación electroquímica del Ácido linoleico como inhibidor de la corrosión en el acero API 5L X70	243
Áloe Vera como Inhibidor de Corrosión del Acero al Carbono en Soluciones Salino-Acéticas	246
Caracterización de membranas modificadas con impregnaciones electroquímicas de PANi de diferente carácter redox	249
Determinación de la constante de asociación del complejo de capsaicina con β-ciclodextrina basada en su cinética de electrooxidación seguida por espectroscopía de UV-vis	252
Comportamiento electroquímico de Vanadio para estudiar su posible recuperación a partir de un catalizador gastado.	255
Físicoquímica(FISQ)	258
Efectos No Lineales en Síntesis Asimétrica: Un Análisis de Modelos Cinéticos Catalíticos para la Discriminación entre Catálisis Monomérica y Dimérica.	258
Evaluación de la energía superficial de un sólido de alta energía, mediante la determinación de πe por el método de Cromatografía Inversa.....	261
Selectividad de nanopartículas de ZnO en la incorporación a membranas modelo	265
Análisis de la capacidad de Adsorción de Cromo (VI) en semillas de tamarindo residual, a partir de una solución sintética de K ₂ Cr ₂ O ₇	268
Química Analítica (QANA)	272
Aplicación de un novedoso sistema de microanálisis potenciométrico en la cuantificación de cloruros en diferentes muestras comerciales	272
Evaluación de la reacción de complejamiento Fe(III)-ciprofloxacino en el desarrollo de una metodología de análisis de quinolonas mediante FIA.....	277

Cuantificación de glucosa en sueros de uso farmacéutico.....	280
Implementación y validación de una metodología para la cuantificación de alquilfenoles y sus etoxilados en cuero por cromatografía de gases acoplado a espectrometría de masas	283
Simulación de respuesta de biosensores multienzimáticos para el análisis multiparamétrico con un solo dispositivo	286
Química Ambiental(QAMB)	290
Separación de Cr(VI) de soluciones acuosas a través de su adsorción en semilla de aguacate.	290
Análisis químico de las aguas de pozos bajo NOM-127-SSA1-1994 para consumo humano en Xaloztoc Tlaxcala.	294
Diseño y construcción de estufa ecológica para zonas rurales a partir de materiales de reuso.....	298
Caracterización de material orgánico soluble en agua de lluvia en la Ciudad de México por cromatografía de líquidos de alta resolución	301
Valoración toxicológica de ceniza volcánica.....	305
Estudio cinético de la hidrólisis del ($\alpha+\beta::2+1$) Endosulfán en medio acuoso a diferentes pH's, seguida por espectroscopía UV.Vis.....	308
Uso de carbonizados de hueso de peces pleco para la remoción de fluoruros de soluciones acuosas	311
Moluscos de agua dulce como monitores de contaminación de elementos tóxicos en ríos.....	315
Determinación de Retardantes de Llama Bromados en Sedimentos de las Lagunas Costeras del Estado de Yucatán, México	318
Aplicación del muestreo en la biogeoquímica ambiental y su aprobación por parte de autoridades federales.....	323
Química Bioinorgánica (QBIN).....	326
Síntesis de Compuestos de Coordinación usando Metales Esenciales con Ligantes Poliamínicos con Actividad Biológica Antitumoral.....	326
Actividad Citotóxica y Metabolismo <i>In silico</i> de Complejos Diorganoestaño (IV) Estéricamente Impedidos Derivados de Piridoxal.	329
Estudio de la reactividad de compuestos mixtos de cobre(II) casiopeínas® frente a especies reductoras y su participación en la generación de especies reactivas de oxígeno.....	332
Química de Alimentos(QALI)	337
Efecto del deterioro de Chía (<i>Salvia hispanica L.</i>) sobre su calidad nutrimental	337
Determinación de parámetros de calidad y compuestos bioactivos en variedades de fresa mexicana	341
Determinación de taurina y cafeína en bebidas energéticas	347
Potencial antioxidante del jugo de chaya (<i>Cnidioscolus chayamansa</i> Mc. Vaugh) en polvo.	352
Evaluación de los antioxidantes presentes en la semilla de melón mexicano residual (Cucumis melo var. cantaloupe).....	356
Tamizaje fitoquímico en mimosa (<i>Acacia saligna</i>), tejocote (<i>Crataegus pubescens</i>), costilla de vaca (<i>Atriplex nummularia</i>) y palo dulce (<i>Eysenhardtia polystachya</i>) en la época de lluvia, en el Estado de México	359
Caracterización fisicoquímica y fitoquímica de la semilla de uva red globo	362
Elaboración de extruidos a base de fruta deshidratada y evaluación de su contenido nutrimental ...	367
Efecto de la radiación gamma sobre macro y microcomponentes de los alimentos.....	372
Química de Materiales(QMAT).....	376
Estudio Mineralógico por Difracción de Rayos-X de la Mina Tizapa, Estado de México	376

Síntesis del Pigmento Cerámico Rojo de Venecia.....	380
Síntesis de 1,2,3-Triazoles catalizados por hidróxidos dobles laminares (HDLs) Fe/Mg y Ni/Al	385
Síntesis y evaluación catalítica de MCM-41, SBA-15 y SBA-16 ácidos, en la apertura nucleofílica de óxido de estireno con anilina	389
Superfluorescencia en 2-aril-6-arilnetinilen-indoles	392
Obtención y funcionalización de materiales nanoestructurados de TiO ₂ @SiO ₂	396
Estrategias emergentes para incrementar el desempeño fotoelectroquímico de nanotubos de TiO ₂ utilizando luz visible	399
Evaluación químico-óptica de compuestos de tipo fenilvinilidenos con diferentes sustituyentes para su uso en celdas solares orgánicas	403
Síntesis de Nanopolvos de Óxidos de Hierro por el Método de Precipitación Controlada	406
Hidrotalcita Cu/Al calcinada como catalizador en la síntesis de Triazol-dihidropirimidinona (T-DHPM)	410



DERECHOS DE AUTOR Y PROPIEDAD INTELECTUAL

D.R. © Sociedad Química de México, A.C. “La química nos une”

Esta es una publicación que contiene los trabajos en extenso de todos los participantes al 51° Congreso Mexicano de Química, y 35° Congreso Nacional de Educación Química realizado en la “Ciudad del conocimiento”, de la Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, del 28 de septiembre al 1° de Octubre, de 2016, en la ciudad de Pachuca de Soto, Hidalgo, México.

Es una recopilación de 400 trabajos profesionales y estudiantiles de todas las áreas científicas y de investigación de la Química, con la participación de 5 países y de 27 estados de la República Mexicana que consideran un total de 1136 autores, además se incluyen las 8 plenarias internacionales, 9 simposios, 8 cursos pre-congresos, 10 talleres, 1 presentaciones de libros, los 6 premios nacionales por la labor química a estudiantes y profesionales del gremio (3 Premios Nacional “Andrés Manuel del Río y 3 Premios Nacionales 2016 a las mejores Tesis de Licenciatura, Maestría y Doctorado en Ciencias Químicas "Rafael Illescas Fresbie"). Para consultar más estadísticas del congreso, consultar la página web nuestra Numeralia 2016.

Toda la información obtenida será protegida bajo nuestra declaración de confidencialidad y protección de datos privados, consultar en nuestra página el [aviso de privacidad](#).

Las ideas y opiniones escritas en las 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 investigación ni de los resultados de las mismas, contenidas en este volumen.

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.

Pachuca, Hidalgo

En ningún caso se entenderá que se concede licencia alguna o se efectúa renuncia, transmisión, cesión total o parcial de dichos derechos ni se confiere ningún derecho, y en especial, de alteración, explotación, reproducción, distribución o comunicación pública sobre dichos contenidos, sin la previa autorización expresada por la Sociedad de Química de México o alguno de los titulares correspondientes a cada trabajo.

Para consultar o citar alguna parte de un trabajo se requiere autorización de los autores; si es de su interés utilizar la información aquí contenida, por favor póngase en contacto con los autores a través de la cuenta de correo electrónico que viene al principio de cada trabajo.

El uso del material será exclusivamente para fines educativos e informativos, y cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

Se prohíbe la reproducción o impresión parcial o total, esta publicación no puede ser reproducida ni en su todo ni en sus partes, ni registrada en o transmitida por un sistema de recuperación de información, en ninguna forma ni por ningún medio sea mecánico, fotoquímico, electrónico, magnético, electro-óptico, por fotocopia o cualquier otro, sin la autorización por escrito del titular de los derechos.

Para citar alguna parte de esta publicación seguir la recomendación de las Norma de citación APA¹

¹ Universidad Autónoma Metropolitana, Biblioteca Digital, (2013) Citar recursos impresos y otros - Normas APA 2013, Recuperado el 5 de agosto de 2013 en <http://goo.gl/ncEROP>

EL CONGRESO O ALGUNA CONFERENCIA

Nombre del congreso, conferencia o reunión, Número de la conferencia, año y lugar de realización de la reunión (entre paréntesis), Título de la obra, Lugar de publicación, Editorial, Fecha de publicación, Área o Sección, Paginación

CONGRESO Mexicano de Química (51°, 28-Sep a 1°-Oct, Pachuca de Soto, Hidalgo. México). Síntesis y actividad de Qu...s, Culiacán, Sinaloa, Sociedad Química de México A.C, 2016. Química Orgánica, 599 pp.

- **DOCUMENTO PRESENTADO A UN CONGRESO O REUNIÓN**

Autor(es), Título del documento. En: seguido de nombre de la reunión, número, año y lugar de realización de la reunión (entre paréntesis), Título de la obra, Lugar de publicación, Editorial, Fecha de publicación, Área o Sección, Paginación, ISSN.

GUTIÉRREZ, Pedro, HERNÁNDEZ, Irma. Memorias de Química Orgánica, En: CONGRESO Mexicano de Química (51°, 28-Sep a 1°-Oct, Pachuca de Soto, Hidalgo. México). Síntesis y actividad de Qui..., Culiacán, Sinaloa, Sociedad Química de México A.C, 2016. pp. 495-506.

- **HACER REFERENCIA EN GENERAL DE LAS MEMORIAS EN LA USB O PÁGINA WEB**

Autor(es), ya sea institución o persona, Tipo del documento, Título del medio [entre corchetes], Lugar de publicación, Editorial, Fecha de publicación, ISSN + Página web

Sociedad Química de México, A.C. Boletín, Memorias del 51° Congreso Mexicano de Química y 35° Congreso Mexicano de Educación Química [USB], 28-Sep a 1°-Oct, Pachuca de Soto, Hidalgo. México, Recuperado de <http://sqm.org.mx/>

Esta publicación se encuentra disponible en <http://sqm.org.mx/>, como en nuestras redes sociales Facebook [Sociedad Química de México](#)

ISSN en trámite.

Sociedad Química de México A.C.

“La química nos une”

México, Distrito Federal, 2013.

Barranca del Muerto 26 (Esq. Hércules),

Col Crédito Constructor.

Delegación Benito Juárez, 03940.

Tel/Fax: 5662-68-23 y 5622-68-37

Email: congresos@sqm.org.mx

Página Web. <http://www.sqm.org.mx/>

© Sociedad Química de México, A.C

Favor de consultar nuestro aviso de privacidad en <http://sqm.org.mx/>

Pachuca, Hidalgo

BIOQUÍMICA (BIOQ)

PURIFICACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE PÉPTIDOS NEUROTÓXICOS PROVENIENTES DEL VENENO DE *CARYBDEA MARSUPIALIS*.

Ulises Hernández-Guzmán¹, Miguel Cuevas Cruz¹, Barbarín Arreguín-Lozano¹, Roberto Arreguín-Espinosa¹; UHG: ulysseshrdz@gmail.com, MCC: miguelcuevascruz@gmail.com, BAL:barbarin1917@icloud.com, RAE: arrespin@unam.mx

¹Departamento de Química de Biomacromoléculas, Instituto de Química, Universidad Nacional Autónoma de México, Circuito Exterior, Ciudad Universitaria, México 04510, Ciudad de México, México.

Resumen

La cubomedusa *Carybdea marsupialis* se distribuye geográficamente en aguas tropicales y se distingue por producir péptidos tóxicos que le permiten alimentarse y defenderse. Las manifestaciones clínicas por envenenamiento debido al encuentro ocasional con los seres humanos se pueden inferir de las actividades miotóxicas y neurotóxicas del veneno determinadas experimentalmente. En general las toxinas de cnidarios actúan sobre los canales de sodio, potasio y calcio, retardando la fase de repolarización de los potenciales de acción. Comparada con otros cnidarios, las cubomedusas no han sido ampliamente estudiadas y solamente se han aislado algunas citolisinas en este grupo de organismos. En este trabajo se aislaron y determinaron las estructuras primarias de péptidos implicados en el incremento de Ca^{2+} intracelular de las células cromoafines de bovino.

Introducción

El filo Cnidaria comprende aproximadamente 13,000 especies y se considera que sus miembros son en su mayoría venenosos (Turk and Kem 2009). Los cnidarios poseen organelos especializados urticantes llamados nematocistos donde se almacenan una gran variedad de toxinas. La cubomedusa *Carybdea marsupialis* se distribuye geográficamente en aguas tropicales y se distingue por generar efectos urticantes. Como otros cubozoos, *C. marsupialis* produce una mezcla de péptidos y proteínas tóxicas que le permiten alimentarse de pequeños peces y crustáceos (Lassen et al. 2010). Sin embargo se han reportado manifestaciones clínicas por envenenamiento debido al encuentro ocasional u ocupacional con los seres humanos y la patogénesis de los síntomas clínicos presentados por estos pueden ser inferidos de las actividades miotóxicas, citotóxicas y neurotóxicas del veneno determinadas experimentalmente (Brinkman and Burnell 2009). Las toxinas producidas por los cubozoos, pueden ser clasificadas en tres grupos principales: Proteínas formadoras de poro, fosfolipasas y péptidos neurotóxicos (Zhang et al. 2013). Normalmente, los péptidos neurotóxicos son moléculas de acción rápida que interactúan con canales iónicos de células excitables, alterando la excitabilidad neuronal y neuromuscular de la presa propiciando su parálisis (Lazcano et al. 2014). La mayoría de las neurotoxinas caracterizadas en cnidarios tienen como blanco canales de sodio y potasio. Las toxinas descritas hasta ahora en venenos de cnidarios que afectan canales de sodio dependientes de voltaje, retardan la inactivación de los canales mediante la unión a estos durante el proceso de despolarización (Badré 2014). Estas toxinas se clasifican en cuatro grupos basados en su secuencia de aminoácidos: las de tipo 1 y 2 tienen entre 46-49 residuos y presentan tres puentes disulfuro en su estructura.; las de tipo 3 tienen entre 27-32 residuos y las de tipo 4 contienen 46 residuos de aminoácidos (Jouiaei et al. 2015). En general las toxinas de cnidarios actúan sobre los canales de sodio y potasio de una manera sinérgica retardando la fase de repolarización de los potenciales de acción (Yamaguchi et al. 2010). Comparada con otros cnidarios, las cubomedusas no han sido ampliamente estudiadas y solamente se han aislado citolisinas en este grupo de organismos.

En este trabajo se determinó la actividad biológica de fracciones provenientes del veneno de *C. marsupialis* sobre células cromoafines de bovino. Se aislaron y determinaron las estructuras primarias de péptidos implicados en el incremento de Ca^{2+} intracelular de las células cromoafines.

Materiales y métodos

Extracción del veneno

Los organismos de la especie *Carybdea marsupialis* fueron colectados en la laguna arrecifal de Puerto Morelos en el estado de Quintana Roo, México. En el laboratorio los organismos fueron disecados, separando la campana de los tentáculos. Para extraer el veneno, los tentáculos se colocaron en recipientes con agua desionizada y se descargaron en un homogeneizador. Posteriormente el sobrenadante fue liofilizado y almacenado a -70 °C hasta su uso.

Fraccionamiento

El extracto crudo fue fraccionado mediante la técnica de ultrafiltración de 1g de veneno en un Amicón de 50 ml utilizando las membranas de 30 kDa y 10 kDa. Las fracciones con actividad sobre células cromofinas fueron refraccionadas mediante HPLC en una columna de fase reversa C-18.

Espectrometría de masas

Las masas moleculares de los péptidos aislados fueron determinadas mediante espectrometría de masas MALDI-TOF. El espectro fue adquirido en un espectrómetro de masas Bruker microflex en modalidad lineal positiva con un láser de nitrógeno a 337 nm.

Secuenciación de proteínas

Las secuencias de aminoácidos de los péptidos aislados fueron determinadas mediante espectrometría de masas en un espectrómetro de trampa iónica Esquire en modalidad de ion positivo (Bruker-Franzen Analytical, Germany).

Obtención de células cromofinas.

Las células cromofinas (CF) fueron disecadas de las glándulas suprarrenales de vacas adultas *Bos taurus*. El tejido obtenido fue incubado a 37 °C por 20 min en solución de Hank modificada suplementada con 20 U/ml de papaína. Las células fueron depositadas en placas de 96 pozos recubiertas de con poli-L-lisina y incubadas a 37° C en una atmósfera con aire/CO₂ (19:1, v/v). Las células fueron usadas 24 h después de ser depositadas en las placas.

Ensayo de calcio

Los cambios en la concentración de Ca²⁺ intracelular en tiempo real se determinaron en células cromofinas crecidas en placas de 96 pozos precargadas con el colorante fluorescente Fluo-4 (Sigma, USA), mediante un lector de microplacas multimodal Flex Station 3 (Molecular Devices, USA) a 525 nm por 500 s con un tiempo de adquisición de 2 s. En cada pozo de la placa se colocaron un total de 10,000 células CF que fueron incubadas por 300 s con cada fracción; en el segundo 315 se despolarizaron las células con K⁺ [10 mM] y finalmente en el segundo 430 se agregó ionomicina [1 mM].

Resultados.

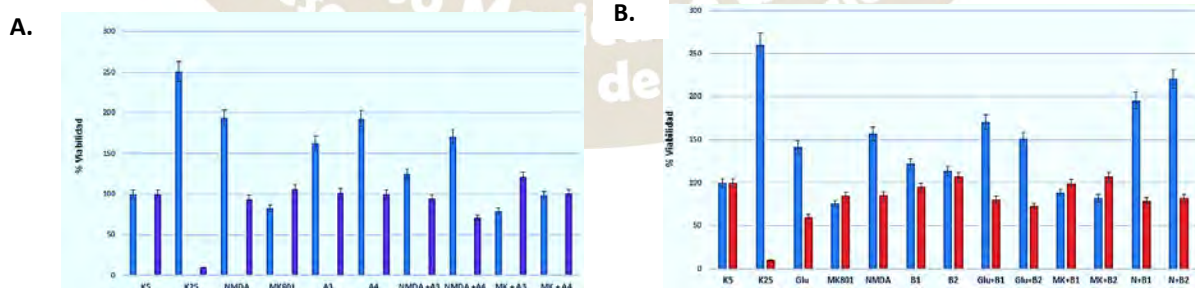


Fig.1 Pruebas de viabilidad. (MTT). (A) Se realizaron pruebas de viabilidad en neuronas granulares de cerebelo (CGC) inmaduras (azul) y maduras (morado) tratadas a los 5 días. Ensayo de MTT realizado a las 30 h. (A3) Veneno de campanas (3.2µg/mL). (A4) Veneno de campanas (0.3 µg/mL). (B) Se realizaron pruebas de viabilidad en CGC inmaduras (azul) y maduras (rojo) tratadas a los 5 días. Ensayo realizado a las 30 h. (B1) Veneno de tentáculos (16µg/mL). (B2) Veneno de tentáculos (32µg/mL). (K5) KCl 5mM. (K25) KCl25 mM. (NMDA, N) N-Metil-D-Aspartato 140 µM. (MK 801, MK) Dizocilpina 140 µM. (Glu) Glutamato 140 µM

Fracción	Fracción RPC	MMc	MM	Secuencias
FCmt<10.1	FCmt1	5741.5	5741	SPNDEGCLTY HHCBNYLGHG KMFYVHHIDV GRASCTIDNK RHM5VARKS
	FCmt2	4546.1	4546	MURSDACVQH CSTAVEFQRC GADCVKDFDA TVQSGVYVSS RD
	FCmt3	4199.8	4200	MURSDACHQR STCEVKMLTV DCMIGCEDSS VCVYSGRD
	FCmt4	4063.6	4064	MURSDASCNE RSLCVAQFNC GHCEKRAVESC TVAFQIA
FCmc<10.10	FCmc1	4083.8	4084	VAFRNVCTRQ GCILPHGARN VTFIQAICAF VQELKM
	FCmc2	4187.7	4188	MURDACVQIC STAVEFQRC ADCEKDFAT VQSGVYVSS
	FCmc3	3960.6	3961	MELYPFMKAC RDVAVCIANSL IHCTVHVIC NRASV
FCmc<10.11	FCmc4	5065.8	5066	SERILEVCAS DAECNMKUC RHANCVYKU HMP5FGQEHM AESVA
	FCmc5	5963.7	5964	MEASDARCL SVAGRIDACE VAVTIMY3PG HIL3TPYAVQ ECTDCARNVE GEQMS7VILK M
FCmc<10.12	FCmc6	8395.8	8396	QDRLSPFAQE IRONKAVVLT LAVICMAEL CAERLQAFRC IEDLSVANVV ARARVRSVR ALERSDFIAE LYASMA
	FCmc7	4199.8	4200	MURSDACHQR STCEVKMLTV DCMIGCEDSS VCVYSGRD
	FCmc8	8369.5	8370	MHKDLEFCVK QKVQPIDEF QKWHECEVE VYRQVAPLG EFRFEGARQK VQCESAQTLR ACCSMAIRFQ
	FCmc9	13566.5	13567	AVFASQDVL IKCARQYAV LSACRDFPR STVCGHKMF ARNECDVYTS WKMUGQESR QEMVAEDCO
	FCmc10	4063.6	4064	MURSDASCNE RSLCVAQFNC GHCEKRAVESC TVAFQIA
FCmc<10.13	FCmc11	7293.3	7293	MAREVCSEAH ILRLQCAER QCRQEMHKDL EEVQKCVQP YLDFQKQW HEEVEYRQ
	FCmc12	15497.7	15498	MURKEVCOEF WDNLEKETAC SLRQEMHKDC CDATVYVEA KDAERSDILR QRLTARLEAL KEGLPVLESS TMQ
FCmc<10.14	FCmc13	6805.8	6806	MURSDACHQR STCEVKMLTV DCMIGCEDSS VCVYSGRD
	FCmc14	3948.7	3949	MURSDACHQR STCEVKMLTV DCMIGCEDSS VCVYSGRD
FCmc<10.15	FCmc15	4312.7	4313	MURSDACHQR STCEVKMLTV DCMIGCEDSS VCVYSGRD
	FCmc16	4950.4	4950	MURSDACHQR STCEVKMLTV DCMIGCEDSS VCVYSGRD
	FCmc17	7222.8	7223	MURSDACHQR STCEVKMLTV DCMIGCEDSS VCVYSGRD
FCmc<10.16	FCmc18	2271.6	2272	MURSDACHQR STCEVKMLTV DCMIGCEDSS VCVYSGRD
	FCmc19	7073.1	7073	MURSDACHQR STCEVKMLTV DCMIGCEDSS VCVYSGRD
	FCmc20	6120.7	6121	MURSDACHQR STCEVKMLTV DCMIGCEDSS VCVYSGRD

Tabla 1. Componentes secuenciados de las subfracciones obtenidas de las fracciones FCmt<10 y FCmc<10 provenientes de *Carybdea marsupialis* después de ser fraccionadas por cromatografía de fase reversa (**Fracción RPC**), **MMc**. Masa molecular calculada con el programa Protparam. **MM**. Masa molecular determinada por

espectrometría de masas. Las secuencias e determinaron mediante espectrometría de masas de alta resolución y se corroboró la porción N- terminal por degradación de EDMAN.

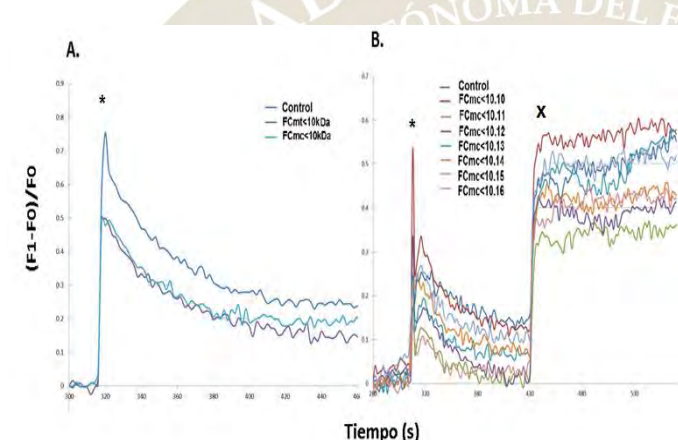


Fig. 2. A) Curso temporal de la $[Ca^{2+}]_i$ determinado mediante Fluo-4-Am en células cromofinas de las fracciones FCmt<10 kDa y FCmc<10 kDa comparadas respecto al control (Agua). B) Curso temporal de la $[Ca^{2+}]_i$ determinado mediante Fluo-4-Am en células cromofinas de las fracciones FCmt<10.10-10.16. (*) Inducción de la despolarización de la membrana agregando K^+ [10 mM] a los 315 s. (X) Inducción de la entrada de Ca^{2+} agregando ionomicina [1 mM] a los 430

s. e

Discusión.

A pesar que el inicio de la investigación de los venenos de cnidarios en busca de nuevas toxinas se ha ido desarrollando desde hace algunas décadas, la clase cubozoa ha permanecido poco estudiada, debido a que las toxinas que poseen son especialmente difíciles de aislar, ya que son termolábiles y muy propensas a agregarse. Sin embargo, se han documentado los efectos clínicos del veneno producto de cuadros de envenenamiento, causados por el encuentro ocasional de los seres humanos con cubomedusas, así mismo se han caracterizado diversas actividades del extracto crudo del veneno de estos organismos como: actividad dermonecrotica, miotóxica, citotóxica y cardiotoxica (Brinkman et al. 2014). Con base en los datos antes mencionados, se puede relacionar la actividad del extracto crudo del veneno con la liberación desordenada de catecolaminas, por tanto se puede inferir que exista una relación con toxinas que afecten canales iónicos presentes en este tipo celular. Se sabe que en la gran mayoría de los cnidarios existen péptidos neurotóxicos que afectan principalmente canales de Na^+ , K^+ y Ca^{2+} . En la Fig. 1, se muestran ensayos en CGC probando extractos de veneno provenientes de las campanas y tentáculos de la cubomedusa *Carybdea marsupialis*. En esta figura se observa el efecto inhibitor de la despolarización por parte del extracto crudo de los tentáculos y un efecto mixto producido por el extracto crudo de las campanas. A pesar que se han caracterizado algunas toxinas de los venenos de los cubozoos, la investigación se ha centrado en las toxinas de alto peso molecular o proteínas formadoras de poro, enfocándose en la actividad hemolítica (Nagai et al. 2000). Los efectos mostrados en la Fig. 1 ponen de manifiesto la actividad neurotóxica del veneno. Posteriormente se fraccionaron y secuenciaron veinte péptidos provenientes de la fracción Cmc<10 kDa y cuatro de Cmt<10 kDa. Cabe destacar que los péptidos FCmt4 y FCmc7 se encuentran tanto en el cuerpo como en los tentáculos de *C. marsupialis*. En la Fig. 2, se muestran los cursos

Pachuca, Hidalgo

temporales de la concentración intracelular de Ca^{2+} (Ca_i^{2+}) en células cromoafines. Cabe destacar que la actividad observada durante la adquisición de datos se manifiesta luego de la despolarización inducida por K^+ 10 mM. En esta figura se observa la disminución de la concentración de Ca_i^{2+} respecto al control, después de la despolarización debida a las fracciones FCmc<10.11-16, sin embargo la fracción FCmc<10.10 muestra el efecto contrario. El resultado obtenido por la fracción FCmc<10.10 correlaciona con los datos clínicos documentados en la literatura sobre el envenenamiento ocasionado por el encuentro con cubozoos, ya que se dice que los signos y síntomas de los pacientes tienen gran similitud con los observados después de la liberación descontrolada de catecolaminas, la cual es inducida por el aumento de Ca_i^{2+} posterior a la activación de receptores colinérgicos.

Conclusiones.

Los péptidos aislados del veneno de *C. marsupialis* mostraron actividad sobre la Ca_i^{2+} en células cromoafines, lo cual se correlaciona con la explicación fisiopatológica que se propone tras la documentación de casos clínicos de envenenamiento por el encuentro con cubozoos.

Bibliografía.

- Badré, S (2014) Bioactive toxins from stinging jellyfish (2014) *Toxicon* 91:114-125
- Brinkman D, Konstantakopoulos N, Melnerney B, Mulvenna J, Seymour J, Isbister G, Hodgson W (2014) Biochemical and molecular characterization of cubozoan protein toxins. *Toxicon* 54:1162-1173
- Lassen S, Helmholz H, Ruhnau C, Prange A (2010) Characterization of neurotoxic polypeptides from *Cyanea capillata* medusa (Scyphozoa). *Hydrobiologia* 645: 213-221
- Lazcano-Pérez F, Vivas O, Román-González S, Rodríguez-Bustamante E, Castro H, Arenas I, García DE, Sánchez-Puig N, Arreguín-Espinosa R (2014) A purified Palythoa venom fraction delays sodium current inactivation in sympathetic neurons. *Toxicon* 82:112-116
- [Nagai H¹](#), [Takuwa K](#), [Nakao M](#), [Sakamoto B](#), [Crow GL](#), [Nakajima T](#) (2000) Isolation and characterization of a novel protein toxin from the Hawaiian box jellyfish (sea wasp) *Carybdea alata*. [Biochem Biophys Res Commun](#). 2000 Aug 28; 275(2):589-94.
- Turk T, Kem WR (2009) The phylum Cnidaria and investigations of its toxins and venoms until 1990. *Toxicon* 54: 1031-1037
- Zhang ML, Fishman Y, Sher D, Zlykin E (2013) Hydralysin, a novel animal group-selective paralytic and cytolytic protein from a non cnidocystic origin in hydra. *Biochemistry* 42:8939-8944

ASLAMIENTO, PURIFICACIÓN Y ESTUDIO DE LOS EFECTOS NEUROTÓXICOS DE PC-1SPLA₂ PRESENTE EN EL VENENO DE *PALYTHOA CARIBAEORUM*

Miguel Cuevas Cruz^{1,4}, Karen Helena Díaz de la vega Castañeda¹, Ivette Beatriz Tiburcio Domínguez¹, Ulises Hernández Guzmán¹, Abel Santamaria del Ángel², Ana Laura Colín González³, Esteban Lopéz Sampedro¹, Sergio Agustín Román González², Roberto Alejandro Arreguín Espinosa de los Monteros¹; MCC: miguel.ccqi@yahoo.com.mx, KHDV: kareninadvc@gmail.com, IBTD: ivette_do123@hotmail.com, UHG: ulysseshrdz@gmail.com, ASA: absada@yahoo.com, ALCG: laura_coling@yahoo.com.mx, ELS: els_125@hotmail.com, SARG: saroman@inmegen.gob.mx, RAE: arrespin@unam.mx

¹Departamento de Química de Biomacromoléculas, Instituto de Química, Universidad Nacional Autónoma de México, Circuito Exterior, Ciudad Universitaria, México 04510, Ciudad de México, México.

²Unidad de Proteómica, Instituto Nacional de Medicina Genómica, Secretaría de Salud, Periférico Sur 4809, Arenal Tepepan, México 14610, Ciudad de México, México.

³Laboratorio de Aminoácidos Excitadores, Instituto Nacional de Neurología y Neurocirugía, "Manuel Velasco Suárez", Secretaría de Salud, Insurgentes Sur No. 3877, la Fama, Tlalpan, México 14269, Ciudad de México, México.

⁴Doctorado en Ciencias Biomédicas UNAM, Unidad de Posgrado Edificio B Primer Piso, Universidad Nacional Autónoma de México, Circuito Exterior, Ciudad Universitaria, México 04510, Ciudad de México., México.

Resumen

Las fosfolipasas A₂ secretoras (sPLA₂) son enzimas que se han sido aislado en venenos de insectos, moluscos, serpientes y cnidarios. Además de su actividad catalítica primaria las sPLA₂ pueden presentar actividades farmacológicas como: hemorrágica, miotóxica, neurotóxica, hemolítica, hipotensora, cardiotóxica, agregación plaquetaria y convulsionante. En este trabajo se presenta la purificación y la evaluación de actividad neurotóxica de Pc-1sPLA₂ mediante inyección intracerebroventricular en rata wistar. Los resultados obtenidos confirman el efecto neurotóxico de la Pc-1sPLA₂.

Introducción

P. caribaeorum pertenece al phylum Cnidaria, es una de las especies dentro del orden Zoanthidea y se encuentra ampliamente distribuida en las costas del Golfo de México y el Caribe. (Duerden. J. E., 1902; Varela *et al.*, 2002; WoRMS Editorial Board, 2016). El veneno de la especie es producido como mecanismo de defensa contra distintos organismos y captura de presas. Dada la naturaleza carnívora del ejemplar, las toxinas contenidas deben ser eficientes y específicas para inhabilitar rápidamente a sus presas, por lo cual la mayoría de las moléculas aisladas en cnidarios presentan actividad neurotóxica que se caracterizan por alterar el funcionamiento del sistema nervioso alterando procesos neurológicos de manera específica. El veneno es una mezcla compleja de polipéptidos que actúan como agentes modificadores específicos de diferentes canales iónicos (Blumenthal, 2012). Además de neurotoxinas en los venenos de cnidarios se han caracterizado péptidos tipo Kunitz y enzimas como fosfolipasas A₂ de tipo secretoras (Fry *et al.*, 2009). Las fosfolipasas A₂ secretoras (sPLA₂) comprenden una gran familia de enzimas estructuralmente conservadas, que catalizan la hidrólisis de los enlaces éster en la posición sn-2 presente en los fosfolípidos de membrana. Existen reportes que asocian a las fosfolipasas, especialmente en el veneno de diversas especies de serpiente con actividades muy diversas: hemorrágica, miotóxica, neurotóxica, hemolítica, hipotensora, cardiotóxica, agregación plaquetaria y convulsionante (Montecucco *et al.*, 2008; Lakshmi *et al.*, 2004). A su vez las sPLA₂s presentes en venenos de cnidarios no han sido caracterizado bioquímicamente ni farmacológicamente.

Exposición

Se ha encontrado que una gran parte de las toxinas de los cnidarios inhiben específicamente algunos subtipos de canales de Na⁺, Ca²⁺ y K⁺ (Messerli *et al.*, 2006). Sin embargo, las toxinas del género *palythoa* han sido menos estudiadas en comparación con las toxinas de anémonas marinas y solamente algunos

compuestos con actividad neurotóxica han sido aislados a partir de este grupo de animales (Béress, et al., 1983; Lazcano et al., 2014). Debido a la importancia del papel que tienen las fosfolipasas A_2 y la poca información que existe en el conocimiento de las toxinas de *P. caribaeorum*, es necesario el estudio del blanco de acción de estas moléculas y de las actividades biológicas que poseen. En este trabajo se ha elegido llevar a cabo el estudio de la especie *P.caribaeorum* debido a su abundancia y distribución geográfica en México, además de la existencia de estudios previos que señalan la presencia de neurotoxinas (estudios hechos por nuestro grupo de investigación).

Material y Métodos

- **Purificación**

Se procesaron 0.5 kg de organismo, a los que se les separó el moco que rodea el cuerpo con ayuda de un cepillo, posteriormente se utilizó H₂O destilada para extraer mecánicamente el veneno de los pólipos. La solución obtenida se centrifugó a 14000 rpm durante 15 min. Se tomó el sobrenadante, se liofilizó. Después se llevó a cabo la ultrafiltración de 1g de veneno en un amicón de 50 ml utilizando una membrana de 30 kDa, posteriormente se llevó a cabo una cromatografía de intercambio catiónico con una columna TSK SP-SPW (Sulfopropil), con un regulador A de fosfatos como regulador a un pH de 7.65 y un regulador B con NaCl y fosfatos a un pH 7.65 y finalmente se llevó a cabo una cromatografía de exclusión molecular utilizando una columna TSKgel 62000-SW y agua destilada.

- **Determinación de actividad fosfolipasa A_2**

La actividad de fosfolipasa A_2 se evaluó en el extracto crudo y todas las fracciones, el ensayo se realizó a un pH de 8.9 con

L- α - Fosfatidilcolina de yema de huevo comercial (sigma Aldrich, Saint Louis, MO 63103, USA) como se describe previamente en “Worthington Enzyme manual”. Una unidad de actividad enzimática es definida como el consumo de 1 micromol de NaOH por minuto.

- **Determinación de actividad neurotóxica mediante inyección intracerebroventricular.**

Las ratas se anestesiaron con pentobarbital sódico (50 mg / kg, i.p.) y se colocaron en un aparato estereotáxico para realizar una inyección intraventricular con la Pc-1sPLA₂ (3.5 μ g/10 μ l) en el tercer ventrículo. Se analizó la actividad motora en un dispositivo de campo abierto Versamax Animal Activity Monitor y Analizador durante 15 minutos un día antes del sacrificio (sexto día). Los criterios recogidos desde el equipo incluyen la actividad horizontal y vertical, así como la distancia total recorrida. Se llevó a cabo el examen histológico para lo cual se extrajeron los cerebros, después de 2 días se fijaron en parafina. Los tejidos fijados se seccionaron y se tiñeron con hematoxilina y eosina.

- **Espectrometría de masas.**

La masa molecular de la fosfolipasa aislada fue determinada mediante espectrometría de masas MALDI-TOF, utilizando ácido sinapínico como matriz. El espectro fue adquirido en un espectrómetro de masas Bruker microflex en modalidad lineal positiva con un láser de nitrógeno a 337 nm.

- **Secuenciación de proteínas.**

Las secuencias de aminoácidos de la fosfolipasa aislada fue determinada mediante espectrometría de masas en un espectrómetro de trampa iónica Esquire en modalidad de ion positivo (Bruker-Franzen Analytical, Germany).

- **Estudio bioinformático.**

Para el estudio bioinformático de nuestro trabajo se utilizó la herramienta BLAST de PUBMED, se usó la base de datos “secuencias de proteínas no redundantes (nr)” y el algoritmo “blastp, además del programa Jalview 2.9.

Discusión de resultados

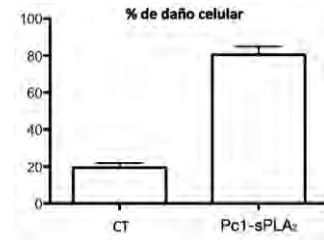
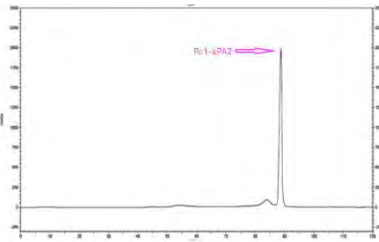


Figura 1: Cromatografía de exclusión molecular de CIC3 **Figura 2:** Evaluación de daño celular en cerebro
CT= Control , Pc1-sPLA₂ = Fosfolipasa A2 de *P.caribaeorum*

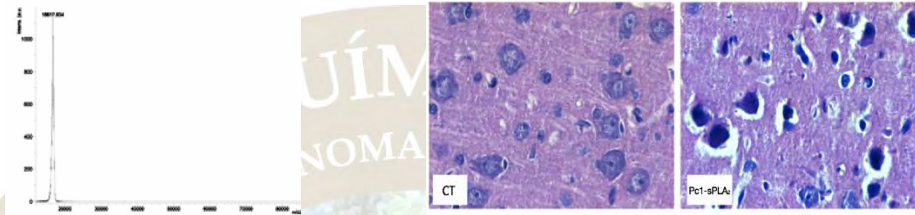


Figura 3: Espectro de masas MALDI-TOF de Pc1-sPLA₂ usando SA como matrix.

Figura 4: Micrografía de neuronas . Tinción H-E (40x)

Pc1-sPLA₂
MLKRLVQFSYVITCFSLSCFRHATLLTSGIPCQKNFLAALALLDFGERNANHNRSDLRKVCATYNDACCRKSVVRPACSVPMSLIPTSLSLVSD
DCDVA ASCSLKRLLCYAGMDPAACKYHNTYNQVYHMRVLPVGFQKQCDRAMD

CT= Control , Pc1-sPLA₂ = Fosfolipasa A2 de *P.caribaeorum*

Figura 5: Secuencias de aminoácidos de Pc1-sPLA₂

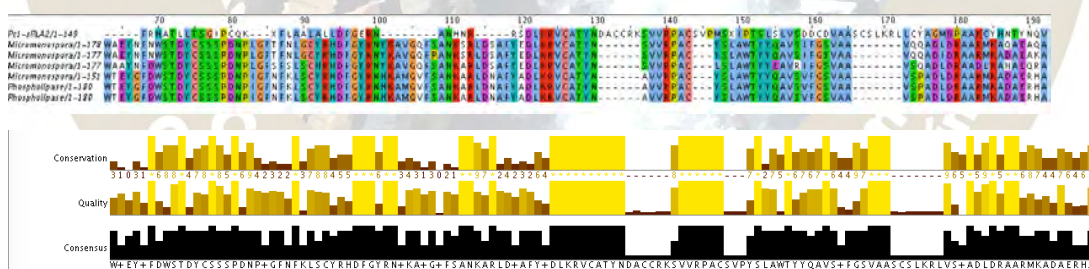


Figura 6: Alineamiento múltiple de secuencias de Pc1-sPLA₂ con otras fosfolipasas A₂ con software T-coffee.

Actualmente se ha reportado la presencia de fosfolipasas A₂ en cnidarios que tienen como función primaria la digestión de sus presas. En este trabajo se llevó a cabo la purificación de la fosfolipasa A₂ Pc1-sPLA₂ en *Palythoa caribaeorum*. En la Fig. 1, se muestra el último paso de purificación de esta fosfolipasa. En la figura 3 se presenta el espectro MALDI-TOF que nos indica el grado de homogeneidad de nuestra toxina y el peso molecular de 16 177 que coincide con la secuencia de aminoácidos que se presenta en la figura 5. Adicionalmente se presenta en la figura 6 un alineamiento múltiple de secuencias de Pc1-sPLA₂ con otras fosfolipasas A₂ lo que nos da evidencia de la similitud en la región catalítica de otras fosfolipasas A₂ reportadas. Los efectos mostrados en la Fig. 2 y 4 ponen de manifiesto la actividad neurotóxica de Pc1-sPLA₂ mediante la evaluación de daño celular en cerebro y examen histológico en cerebro. A pesar de que

se han caracterizado algunas fosfolipasas A₂ en cnidarios, esta es la primera vez que se reporta una fosfolipasa A₂ neurotóxica

Conclusiones

Se llevo acabo la purificación y la evaluación de actividad neurotóxica de la fosfolipasas Pc-1sPLA₂ mediante inyección intracerebroventricular, los resultados nos muestran la relación de la disminución de actividad motora y el daño cerebral en nuestro modelo animal. Lo cual nos confirma la neurotoxicidad de Pc-1sPLA₂ presente en el veneno de *P. caribaeorum*.

Bibliografía.

1. Bérees, L., Zwick, J., Kolkenbrock, H. J., Kaul, P.N., Wassermann, O. (1983) A method for the isolation of the caribbean palytoxin (C-PTX) from the coelenterate (Zooanthid) *Palythoa caribaeorum*. *Toxicon* **21(2)**: 285-290
2. Blumenthal, K.M. (2012) Ion Channels as Targets for Toxins. *Cell Physiology Source Book*.**4**: 509-524.
3. Duerden, J. E. (1902). Reports on the actinians of Puerto Rico. *Bull. U. S. Fish.* **20** (1900, pt. 2): 321-374.
4. Fry, B.G., Roelants, K., Champagne, D.E., Scheib, H., Tyndall J.D, King, G.F., Nevalainen, T.J., Norman, J.A., Lewis, R.J, Norton, R.S, Renjifo, C., Rodríguez de la Vega, R.C. (2009) The Toxicogenomic Multiverse: Convergent Recruitment of Proteins Into Animal Venoms. *Annu. Rev. Genom. Hum. Genet.* **10**: 483-511
5. Lakshmi, V., Saxena, A., Pandey, K., Bajpai, P., Misra-Bhattacharya, S., (2004) Antifilarial activity of Zoanthus species (Phylum Coelenterata, Class Anthozoa) against human lymphatic filaria, *Brugia malayi*. *Parasitol. Res.* **93**: 268–273.
6. Lazcano-Pérez, F., Vivas, O., Román- González, S.A., Rodríguez-Bustamante, E., Arenas, L., Garcia, E. D, Sánchez-Puig, N. and Arreguín-Espinosa, R. (2014) [A purified Palythoa venom fraction delays sodium current inactivation in sympathetic neurons.](#) *Toxicon* **82**: 112-116.
7. Messerli, S.M and Greenber, R.M. (2006) Cnidarian toxins acting on voltage-gated ion channels. *Mar. Drugs.* **4**: 70-81.
8. Montecucco, C., Gutiérrez, J.M., Lomonte, B. (2008) Cellular pathology induced by snake venom phospholipase A₂ myotoxins and neurotoxins: common aspects of their mechanism of action. *Cell. Moll. Life. Sci.* **65**: 2897-2912
9. Varela, C., Guitart, B., Ortiz, M., Lalana, R. (2002) Los zoantideos (Cnidaria, Anthozoa, Zoanthiniaria), De la region occidental de Cuba. *Rev. Invest. Mar.* **23(3)**:179-184.
10. WoRMS Editorial Board (2014). World Register of Marine Species. Available from <http://www.marinespecies.org> at VLIZ. Accessed 2014-08-06.

BIOTECNOLOGÍA (BTEC)

INFLUENCIA DEL MÉTODO DE OBTENCIÓN DE UN EXTRACTO DE ORIGEN VEGETAL EN LA SÍNTESIS DE NANOESTRUCTURAS DE AGCL/AG

María Guadalupe Yañez Cruz¹, Rocío Álvarez García², Arturo Cadena Ramírez³, Marco Antonio Flores González¹, Xóchitl Tovar Jiménez² y Maricela Villanueva-Ibáñez^{1,*}

¹Universidad Politécnica de Pachuca, Laboratorio de Nanotecnología y Bioelectromagnetismo Aplicado—yanez.cruz.m.g@gmail.com,

flores@upp.edu.mx, villanueva@upp.edu.mx; ²Departamento de Biotecnología - Universidad Politécnica de Pachuca - ralvarez@upp.edu.mx, xtovar@upp.edu.mx, ³Departamento de Biomédica - Universidad Politécnica de Pachuca - arturocadena@upp.edu.mx.

Resumen. Hoy en día los sistemas biológicos son una alternativa a la creciente necesidad de desarrollar métodos de obtención de nanopartículas sin el empleo de sustancias tóxicas. En ese sentido, los extractos de plantas poseen amplia variedad de metabolitos con capacidad de reducción de iones metálicos. En este trabajo se estudió la influencia del método de obtención de un extracto acuoso de hoja de maíz sobre el tamaño de partícula de AgCl/Ag, de igual forma se varió el volumen del mismo con la finalidad de obtener AgCl/Ag con tamaños nanométricos.

1. Introducción

Las nanopartículas (NPs) metálicas son materiales frecuentemente sintetizados que han sido objeto de investigación durante los últimos años debido a sus amplias aplicaciones. Particularmente los materiales nanométricos a base de Ag destacan por su excepcional actividad antimicrobiana, por lo que existe una creciente necesidad de buscar métodos de obtención amigables con el ambiente, de tal forma que surge el desarrollo de métodos biológicos que involucran el uso de extractos de plantas para reducir los iones metálicos y formar nanopartículas metálicas. Debido a la naturaleza compleja y vasta diversidad de las biomoléculas en los extractos vegetales es difícil identificar un compuesto que sea el único responsable de la formación de nanopartículas. Algunas biomoléculas tales como terpenoides, ácidos orgánicos, quinonas, flavonoides, polisacáridos, proteínas y alcaloides son generalmente consideradas como potenciales agentes reductores y estabilizantes en la formación de NPs. Sin embargo, es muy probable que el proceso de biorreducción de iones metálicos sea debido a la interacción de varios compuestos presentes, se ha reportado que uno de los factores que intervienen en la forma y tamaño de las partículas está relacionado con la disponibilidad de las biomoléculas en los extractos (Pei Gan & Yau Li, 2012); por ello, en el presente trabajo se estudió la formación de NPs a partir de un mismo extracto obtenido por tres diferentes métodos: infusión, decocción y molienda, con la finalidad de elegir aquel que dé lugar a estructuras con tamaños nanométricos.

2. Materiales y métodos

2.1 Material y preparación de los extractos empleados en la síntesis de NPs

Se emplearon tres diferentes extractos para la síntesis de nanopartículas a partir de las hojas de maíz adquiridas en un mercado local. Los extractos fueron obtenidos por decocción, infusión y molienda (crudo), empleando agua desionizada en todos los casos en relación 1:2 (hojas: agua), el tiempo de reposo para los extractos de infusión y decocción fue de 10 minutos. Posteriormente, todos los extractos obtenidos se filtraron con membrana de 0.45 μm y se almacenaron en refrigeración a 4°C hasta su uso.

2.2 Síntesis y caracterización de AgCl/Ag NPs

La sal precursora empleada fue nitrato de plata (AgNO_3) en solución 5 mM. La síntesis se llevó a cabo al poner en contacto en tres diferentes viales 10 mL de una solución 5 mM de AgNO_3 y 5 mL de los extractos previamente preparados, el volumen final se ajustó con agua desionizada para obtener una concentración 2 mM de AgNO_3 ; se mantuvieron en agitación constante a 25 °C y en condiciones normales de iluminación interior. A partir de la caracterización realizada a las nanopartículas obtenidas por medio de los diferentes extractos se eligió aquel que dio lugar a las estructuras de menor tamaño. Posteriormente se estudió la

variación del volumen del extracto elegido empleando 1, 3, 5, 8 y 12 mL, el volumen adicionado de AgNO_3 permaneció constante y se ajustó de igual manera con agua desionizada para obtener la concentración final de 2 mM. Al cabo de 4 horas de síntesis se recuperaron las partículas mediante centrifugación a 8000 rpm durante 15 min, se retiró el sobrenadante y se realizaron lavados al precipitado por triplicado. El concentrado de estos precipitados se re-dispersó en agua desionizada a un volumen definido y se empleó para los análisis posteriores. Los espectros de absorción UV-vis adquiridos en el transcurso de la síntesis se realizaron con un espectrofotómetro Cole Parmer 2800. Se analizaron los tres extractos mediante espectroscopia FT-IR antes y después de realizada la síntesis mediante un espectrofotómetro Perkin Elmer modelo System 2000. El tamaño de partícula se midió en un analizador Nanotracs Wave. Se analizó la morfología y composición elemental de las partículas con un Microscopio Electrónico de Barrido (MEB) JEOL JSM6701F equipado con un Espectrómetro de Energías Dispersivas de rayos X (EDS). La naturaleza cristalina del material se corroboró mediante un difractómetro Bruker- D8 ($\text{CuK}\alpha=1.5406 \text{ \AA}$) y la determinación de la concentración de plata se realizó en un equipo de absorción atómica modelo Agilent 240FS AA.

3. Resultados y discusión

A continuación se muestra la caracterización de los extractos empleados en la síntesis, la Figura 1 muestra un espectro FT-IR representativo de todos los extractos analizados donde se observan los grupos funcionales presentes en cada uno de ellos descritos en la Tabla 1. Se observan intensos picos alrededor de 3360 , 1411 , 1366 , y 1260 cm^{-1} correspondientes a vibraciones de estiramiento de alcoholes, la banda a 2938 cm^{-1} corresponde a vibraciones de estiramiento de alcanos, la banda a 1635 cm^{-1} es característica de vibraciones de estiramiento de alquenos, la vibración de estiramiento de alcohol primario se presentó a 1058 cm^{-1} . Las bandas a 919 , 867 , y 819 cm^{-1} pertenecen a las vibraciones de flexión de alcanos. Estas bandas características evidencian principalmente la presencia de carbohidratos en los extractos de las hojas de maíz.

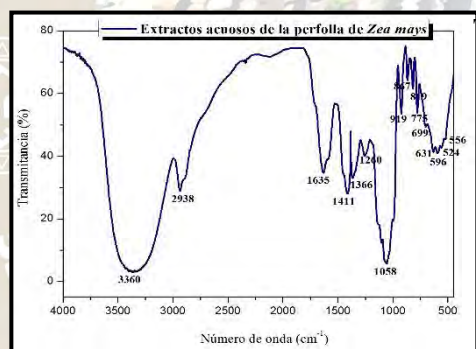


Tabla 1. Bandas de absorción presentes en el

Tipo de enlace	Número de onda (cm^{-1})
O-H	3360, 1411, 1366, 1260
C-H	2938
C=C	1635
C-O	1058
C-C	919, 867, 819

Figura 1. Espectro FT-IR del extracto acuoso de infusión de los extractos de pericarp de *Zea mays*. La pericarp de *Zea mays* obtenido por infusión.

Se realizaron pruebas fitoquímicas para los tres extractos obteniendo resultados positivos para carbohidratos y azúcares reductores, lo que coincide con lo observado por espectroscopia FT-IR. De esta forma se considera que la composición química del extracto, que consiste en celulosa, hemicelulosa y lignina, como lo reporta Prado *et al.*, (2012) actúa directamente en la reducción de los iones plata para la formación de nanopartículas de AgCl/Ag .

En la Figura 2 y la Tabla 2 se muestran los resultados obtenidos de la síntesis de NPs con cada uno de los extractos, donde se observan las bandas de absorción características de la formación de AgCl NPs a los 354 nm, según lo reportado por Seungwook *et al.*, (2010), y alrededor de los 468 y 506 nm para las NPs de Ag, como reporta Karuppiah & Rajmohan, (2013), la banda de absorción para el extracto crudo muestra un desplazamiento hacia longitudes de onda mayores, lo cual puede deberse a una aglomeración de las partículas, según Sahayaraj, Rajesh & Rathi, (2012), efecto que se corrobora con las determinaciones de

tamaño realizadas en granulometría por difracción de rayos láser, obteniendo partículas de menor tamaño con el extracto por infusión, por lo que se elige para los experimentos sobre la variación del volumen de extracto.

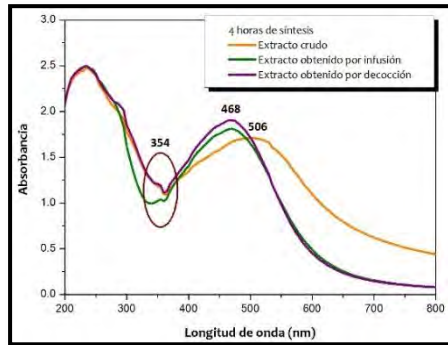


Figura 2. Espectros UV-Vis de la síntesis de AgCl/Ag NPs con cada uno de los extractos.

Tabla 2. Determinaciones por granulometría láser del tamaño de partícula obtenidas con cada uno los extractos.

Tipo de extracto	Intervalos de tamaño (nm)	Moda (nm)
Crudo	578 – 818	687
Infusión	121.5 - 578	204.4
Decocción	36-243 y 289-687	72 y 486

En la Figura 3 se muestran los espectros UV-Vis al variar el volumen de extracto y en la Tabla 3 los tamaños de partícula obtenidos. Se observa que el aumento en el volumen de extracto es directamente proporcional al desplazamiento de los máximos de absorción característicos de las NPs, así como a los tamaños de partícula que se obtienen. Es posible apreciar las bandas características de ambas partículas, tal como reporta Villanueva-Ibáñez *et al.*, (2015) el ensanchamiento de los espectros de absorción puede estar asociado a la coexistencia y aumento de tamaño de NPs de AgCl y Ag.

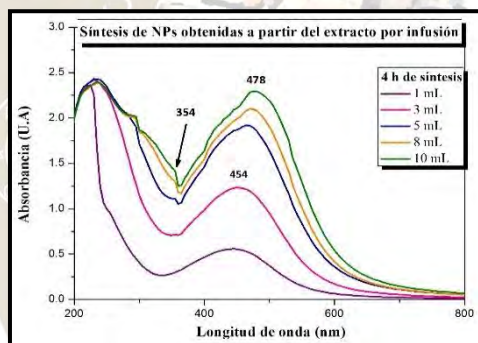


Figura 3. Espectros UV-Vis de la síntesis de NPs de AgCl/Ag con diferente volumen del extracto por infusión.

Tabla 3. Determinaciones de tamaño de c/u de los extractos obtenidas por granulometría láser

Volumen de extracto (mL)	Intervalos de tamaño (nm)	Moda (nm)
1 mL	121.5 – 818	486
3 mL	60.8 - 486	144.5
5 mL	72.3 - 578	204.4
8 mL	51.1 -578	289
10 mL	72.3 -818	486

La Figura 4 demuestra que dependiendo del extracto se puede favorecer la obtención de partículas dispersas. Con el extracto crudo se obtienen aglomerados (600-700 nm) de partículas más pequeñas (40-50nm) y con el extracto por infusión se obtienen tamaños de partículas similares pero no se aglomeran y permanecen dispersas.

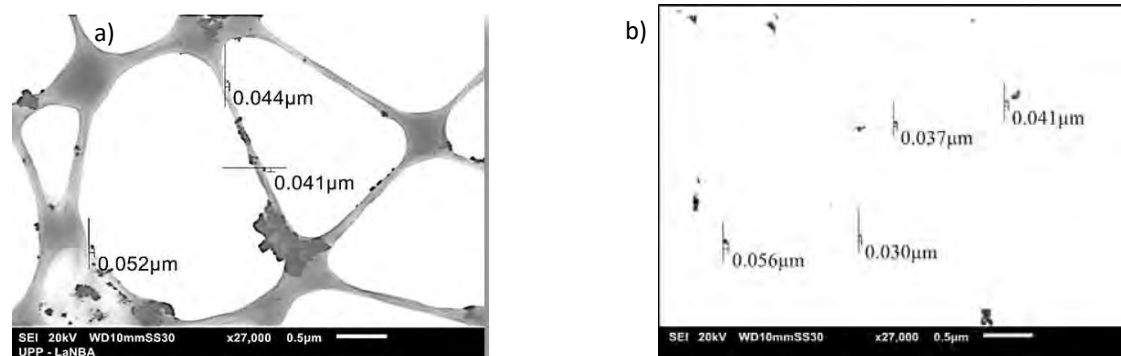


Figura 4. (a) Micrografía partículas obtenidas con extracto crudo **(b)** Micrografía de partículas de AgCl/Ag obtenidas por extracto por infusión.

Conclusiones

Se comprobó que el método de obtención del agente reductor en la síntesis de nanoestructuras está relacionado con su estabilidad, debido a la disponibilidad de metabolitos que se puedan extraer. A partir del extracto acuoso de la hoja de maíz obtenido por infusión, fue posible sintetizar AgCl/AgNPs en un medio estable y con tamaños de 30-50 nm, con una concentración de 136 ppm, que permiten realizar posteriores ensayos.

Bibliografía

- Karupiah, M., & Rajmohan, R. (2013). Green synthesis of silver nanoparticles using *Ixora coccinea* leaves extract. *97*, 141-143.
- Pei Gan, P., & Yau Li, S. F. (2012). Potential of plant as a biological factory to synthesize gold and silver nanoparticles and their applications. *Environ Sci Biotechnol*, 11, 169-206.
- Prado Martínez, M., Anzaldo Hernández, J., Becerra Aguilar, B., Palacios Juárez, H., Vargas Radillo, J., & Rentería Urquiza, M. (2012). Caracterización de hojas de mazorca de maíz y de bagazo de caña para la elaboración de una pulpa celulósica mixta. *Red de Revistas Científicas de América Latina, el Caribe, España y Portugal*, 18 (3), 37-51.
- Sahayaraj, K., & Rajesh, S. (2011). Science against Microbial Pathogens: Communicating Current Research and Technological Advances. (A. Mendez-Vilas, Ed.) *Formatex research center*, I (13), 228-244.
- Seungwook, K., Haegun, C., Jong Hwa, K., Ho Gyu, Y., & Woong, K. (2010). Facile Synthesis of Silver Chloride Nanocubes and Their Derivatives. *Bull. Korean Chem. Soc.*, 31 (10), 299-2922.
- Villanueva Ibáñez, M., Yañez Cruz, M., Álvarez García, R., Hernández Pérez, M., & Flores González, M. (2015). Aqueous corn husk extract – mediated green synthesis of AgCl and Ag nanoparticles. *Materials Letters*, 152, 166-169.

SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS DE PLATA A PARTIR DEL FILTRADO LIBRE DE CÉLULAS DE *TRICHODERMA ATROVIRIDE* OBTENIDO EN DIFERENTE FASE DE CRECIMIENTO

Daniela Roa Velazquez¹, Xochitl Tovar Jiménez², Yuridia Mercado Flores², Marco Antonio Flores González¹, Maricela Villanueva Ibáñez^{1*}

¹Universidad Politécnica de Pachuca, Laboratorio de Nanotecnología y Bioelectromagnetismo Aplicado—roa_daniela@outlook.com,

flores@upp.edu.mx, *villanueva@upp.edu.mx; ²Departamento de Biotecnología - Universidad Politécnica de Pachuca - xtovar@upp.edu.mx, yuridiamercado@upp.edu.mx

Resumen. En el presente trabajo se llevó a cabo la síntesis de nanopartículas de plata (NPsAg) utilizando el filtrado libre de células (FLC) de *Trichoderma atroviride*. Para realizar el FLC se tomó la biomasa del hongo en estudio en sus diferentes fases de crecimiento para posteriormente sintetizar nanopartículas, con esto se observó que la fase de crecimiento afecta directamente el tiempo de formación de las nanopartículas y la concentración de proteína total.

Introducción. Las NPsAg tienen un tamaño comprendido entre 1 a 100 nm y muestran mejores propiedades en comparación con sus homólogos en escala macro (Li *et al.*, 2012). Como alternativa a los métodos convencionales se ha sugerido la utilización de hongos debido a que han demostrado la capacidad de sintetizar nanopartículas metálicas (Mukherjee *et al.*, 2001), ya sea de forma intracelular mediante empleo de biomasa o extracelular con el uso de extractos crudos enzimáticos, lisados celulares y filtrados libres de células. Esta ruta tiene potenciales aplicaciones y un origen ambientalmente amigable (Mukherjee *et al.*, 2008). Ya se han estudiado los distintos parámetros que afectan la obtención de nanopartículas de plata, dentro de estos se puede mencionar la temperatura, pH, concentración del precursor, tipo de biomolécula presente y tiempo de reacción, siendo estos los más influyentes (Alghuthaymi *et al.*, 2015), pero hasta el momento no existe un reporte que especifique el tiempo de crecimiento del microorganismo empleado para la preparación del FLC, por lo que en este trabajo evaluó la influencia de las fases de crecimiento en la preparación de FLC y en la síntesis de NPsAg.

Metodología. *T. atroviride* fue aislado de un extracto acuoso de *Opuntia amychlaea* suplementado con contenidos de iones y nanopartículas de plata. Previamente, el hongo empleado en este trabajo fue caracterizado mediante técnicas moleculares. Para obtener la biomasa para los estudios de la influencia de la fase de crecimiento, el hongo fue cultivado en un medio líquido que contenía (%) extracto de malta 0.3; extracto de levadura 0.3; peptona de caseína 0.5 y glucosa 1, se mantuvo en agitación constante en un agitador orbital a 28 °C. En la preparación del FLC se empleó biomasa de 72 y 96 h correspondientes a la fase exponencial, 120 h a la fase de transición entre la exponencial y estacionaria; y por último a 144 h que corresponde al primer punto de la fase estacionaria, todos los datos son conocidos gracias a la construcción de una curva de crecimiento típica por peso seco empleando un inóculo inicial de 1×10^6 esp/ml. La biomasa en cada uno de estos tiempos se filtró y lavó vigorosamente con agua desionizada estéril, posteriormente 10 g de biomasa (peso húmedo) se suspendieron en 100 ml de agua desionizada durante 120 h bajo las condiciones iniciales de cultivo, al finalizar se filtró nuevamente. El sobrenadante resultante se filtró a través de una membrana de 0.22 μm y al FLC resultante se le adicionó AgNO_3 para obtener una concentración final de 10^{-3} M. Al FLC resultante se le determinó la cantidad de proteínas totales mediante el método de Lowry modificado (Lowry *et al.*, 1951). La síntesis de nanopartículas se monitoreó por espectroscopia UV-vis, se realizaron análisis de granulometría por difracción láser, espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR), microscopía electrónica de barrido (MEB) y difracción de rayos X (DRX).

Resultados y discusión. Con el FLC de *Trichoderma atroviride*, obtenido con biomasa de diferentes fases de crecimiento, se llevó a cabo la síntesis de las NPsAg al ponerlo en contacto con AgNO_3 . En todos los casos se observó el cambio de coloración de amarillo a marrón (Figura 1a). En la síntesis con FLC de biomasa de 96 h de crecimiento se apreció mayor intensidad de color desde los primeros 15 min en comparación de los otros FLC derivados de otros tiempos de crecimiento. El análisis en UV-vis permitió observar la banda del plasmón superficial característica de Ag en todas las fases de crecimiento en estudio

(Mukherjee *et al.*, 2001) (Figura 1b). Las bandas del plasmón para síntesis de FLC de tiempos de crecimiento de 96 y 144 h son más intensas y definidas. Los análisis por granulometría por difracción laser se muestran en la Figura 1c, en todos los casos se observan dos intervalos de frecuencia de tamaños, donde la Moda (M_0) es inferior a 100 nm. Los FLC de 96 y 144 h de crecimiento mostraron una Moda de 39 y 55 nm respectivamente, observando una relación entre la forma y posición de la banda de absorción y el tamaño de partícula obtenidos. Por su parte, la concentración de proteínas totales (Tabla 1) indica una tendencia decreciente de la concentración conforme la fase de crecimiento utilizada en la preparación del FLC es mayor. Los tiempos de crecimiento de 96 h y 144 h correspondientes a los puntos de la fase exponencial y estacionaria respectivamente, indican mejores resultados en el tamaño de partícula, por lo que influye tanto la concentración de proteínas totales como las moléculas liberadas por la biomasa dependiendo de la fase de crecimiento, esto debido a que a las 96 h se obtiene una mayor concentración de proteína. Por su parte, a las 144 h se tiene una concentración menor de proteína con buenos resultados de tamaño de partícula, existiendo la posibilidad de que se liberen moléculas diferentes a la fase anterior de crecimiento (Gericke y Pinche, 2006).

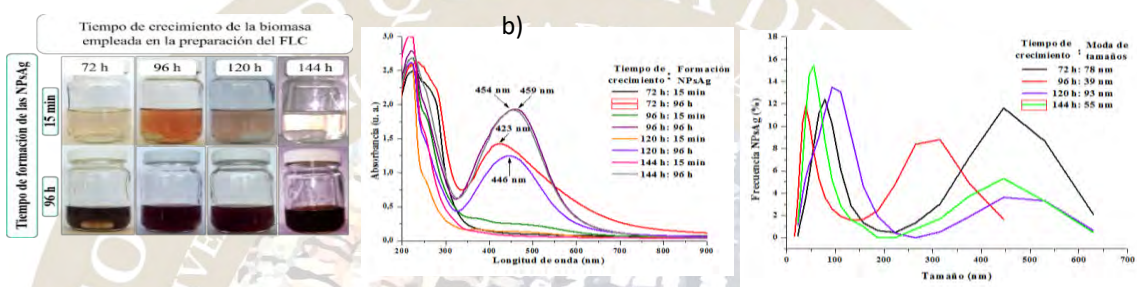


Figura 1. a) Aspecto de las biosíntesis de NPsAg con FLC de *T. atroviride* preparado a diferentes fases de crecimiento, tiempo de síntesis = 15 min y 96 h. b) Espectroscopia UV-vis de la síntesis realizada con FLC preparado con biomasa de diferentes tiempos de cultivo. c) Histograma de frecuencias obtenido por granulometría, se muestra la Moda (M_0) y distribución de tamaños.

En la Figura 2 se muestran las observaciones en MEB, en todos los casos se tienen partículas inferiores a 100 nm; sin embargo, el grado de agregación de esas NPs a un tiempo de 96 h de FLC es mucho menor con respecto a los otros tiempos.



Figura 2. Micrografías MEB de muestras de NPsAg sintetizadas con FLC obtenido con biomasa a a) 72 h, b) 96 h y c) 120 h como tiempo de crecimiento.

El análisis de espectroscopia infrarroja (FT-IR) de las NPsAg en contraste con el blanco de FLC se muestra en la Figura 3 y corresponde a un tiempo de crecimiento de 96 h, se observa una banda a 3408 cm^{-1} correspondiente a la tensión del enlace O-H, también se aprecian vibraciones de estiramiento simétrico y asimétrico de hibridaciones sp^3 de grupos CH_2 , la banda a 1637 cm^{-1} se asignó a las vibraciones de estiramiento de N-H de amida I de las proteínas, estas bandas disminuyen su intensidad después de la síntesis de NPsAg generado por la intervención de estos grupos; por otro lado la banda a 1386 cm^{-1} se atribuyó al residual NO_3^- que se aprecia con considerable intensidad en la muestra del FLC con NPsAg, generado por la adición del precursor empleado. La banda a 1076 cm^{-1} se atribuyó a vibraciones de estiramiento de C-N de amina primaria (Ingle *et al.*, 2008; Fayaz *et al.*, 2010; Maliszewska *et al.*, 2014). Al determinar la estructura cristalina de las nanopartículas mediante

DRX se apreciaron picos de difracción en 2θ a 38.01 y 64.64 correspondiente a cubica centrada en las caras (FCC) de la plata (Mukherjee *et al.*, 2008), también se observan picos de difracción a 32.19, 46.12, 54.86, y 57.57 que son atribuidos a nanopartículas de cloruro de plata (Li *et al.*, 2012), las cuales se forman por el cloro procedente de la sal precursora durante el procedimiento.

Tabla 1. Contenido total de proteína en el FLC

Tiempo de crecimiento (h)	μg de proteína total
72	196.7612 \pm 11.3045
96	185.8618 \pm 2.5660
120	165.8384 \pm 3.3906
144	149.9351 \pm 4.3045

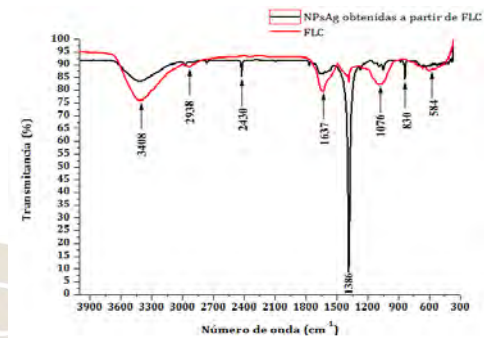


Figura 3. Análisis FT-IR de las NPsAg obtenidas con FLC comparadas con el FLC.

Conclusiones: Se observó que la fase de crecimiento afecta directamente la concentración de proteína total en el FLC, las nanopartículas obtenidas no se ven afectadas en la morfología y estructura cristalina, pero sí en el tiempo de formación y tamaños obtenidos, el análisis FT-IR mostró la interacción de grupos funcionales de las proteínas en la formación de las NPs. La fase de crecimiento es una característica a tomar en cuenta para la síntesis de NPsAg a partir de hongos para estudios futuros.

Referencias:

Alghuthaymi, MA., Almoammar, H., Rai M., Said-Galiev, E. y Abd-Elsalam, KA. (2015). Myconanoparticles: synthesis and their role in phytopathogens management. *Biotechnol Biotechnol Equip*, 29(2), 221-236.

Fayaz, M., Tiwary, C., Kalaichelvan, P. y Venkatesan, R. (2010). Blue orange light emission from biogenic synthesized silver nanoparticles using *Trichoderma viride*. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 75, 175-178.

Gericke, M. y Pinches, A. (2006). Biological synthesis of metal nanoparticles. *Hydrometallurgy*, 83, 132-140.

Ingle, A., Gade, A., Pierrat, S., Sönnichsen, C. y Rai, M. (2008). Mycosynthesis of silver nanoparticles using the fungus *Fusarium acuminatum* and its activity against some human pathogenic bacteria. *Current Nanoscience*, 4, 141-144.

Li, G., He, D., Qian, Y., Guan, B., Gao, S., Cui, Y., Yokoyama, K. y Wang, L. (2012). Fungus-mediated green synthesis of silver nanoparticles using *Aspergillus terreus*. *International Journal of Molecular Sciences*, 13(1), 466-476. [doi:10.3390/ijms13010466](https://doi.org/10.3390/ijms13010466)

Lowry, O., Rosebrough, N., Lewis Farr, A., y Randall, R. (1951). Protein measurement with the folin phenol reagent. *The Journal of Biological Chemistry*, 193, 265-275.

Maliszewska, I., Lesniewska, A., Olesiak-Banska, J., Matczyszyn, K., y Samoc, M. (2014). Biogenic gold nanoparticles enhance methylene blue-induced phototoxic effect on *Staphylococcus epidermidis*. *Journal of Nanoparticle Research*, 16(2457), 2-16. [doi:10.1007/s11051-014-2457-4](https://doi.org/10.1007/s11051-014-2457-4)

Mukherjee, P. y Ahmad, A. (2001). Fungus-mediated synthesis of silver nanoparticles and their immobilization in the mycelial matrix: a novel biological approach to nanoparticle synthesis. *Nano Letters*, 1(10), 515-519. [doi:10.1021/nl0155274](https://doi.org/10.1021/nl0155274)

Mukherjee, P., Roy, M., Mandal, B., Dey, G., Mukherjee, P., Ghatak, K., Tyagi, K. y Kale, S. (2008). Green synthesis of highly stabilized nanocrystalline silver particles by a non-pathogenic and agriculturally important fungus *T. asperellum*. *Nanotechnology*, 19 (7), 1-7

CARACTERIZACIÓN DE *FLOURENSIA RESINOSA*, UNA ALTERNATIVA PARA LA PRODUCCIÓN DE BIODIESEL EN MÉXICO.

Flores Ahuactzin Juan Alberto¹, Calvario Rivera Claudia Irene¹, Villágoz Ibarra José Roberto², López Hernández Floriam Olivia³.

Centro de Investigación en Genética y Ambiente de la Universidad Autónoma de Tlaxcala¹, Centro de Investigaciones Químicas de la Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo².

ing.alberto.ahuactzin@gmail.com. calvario78@yahoo.com.mx. jrvi@uaeh.edu.mx.

Palabras clave: *Flourensia resinosa*, aceite vegetal, biodiesel

RESUMEN

El estudio de plantas silvestres es muy importante para conocer sus compuestos, ya que es conocido que diversas especies silvestres son utilizadas en muchas culturas como plantas medicinales. Tal es el caso de *Flourensia resinosa*, la cual es una especie endémica del estado de Hidalgo que en sus partes aéreas secreta una amplia cantidad de resina. En este trabajo se estudió a *F. resinosa* y se obtuvieron compuestos como flavonoides y flavonas, entre otros. También se abre la opción de poder producir biodiesel utilizando las partes aéreas de *F. resinosa*.

INTRODUCCIÓN.

Desde los inicios de la civilización, el hombre ha aprovechado las plantas para varios usos, para comer, para aliviar enfermedades, para perfumarse y en la actualidad las utilizamos para producir biocombustibles. La flora en México es muy diversa y ampliamente utilizada con fines terapéuticos, pero solo se ha estudiado un pequeño porcentaje de toda esta diversidad. Las plantas poseen características importantes en cuanto a la biosíntesis que realizan, ya que producen sustancias tan específicas que otras especies, incluso del mismo género, no producen (López, 2005).

En México se encuentran nueve especies de *Flourensia*, siendo la más estudiada *Flourensia resinosa*, la cual es endémica del estado de Hidalgo. Los lugares en donde es más abundante son los municipios de Santiago de Anaya e Ixmiquilpan que están ubicados en el Valle de Mezquital, el cual comprende una superficie aproximada de 461,000 ha (aproximadamente 23% del territorio de Hidalgo), para dimensionar la superficie donde se puede desarrollar *Flourensia resinosa* (López, 2005). *F. resinosa* es una planta que secreta en su parte superficial una cantidad importante de resina, que ayuda a proteger a la planta ante plagas y enfermedades.

Ríos *et al.* (2013) mencionan que el género *Flourensia* muestra actividades importantes, como insecticida, antibacteriano, anti fúngico, herbicida, inhibidor de la germinación y en el crecimiento de las plantas y como inhibidor de la tirosinasa. Presenta en su resina compuestos como flavonoides y flavonas; crisina, tectocrisina, apigenina, por mencionar algunos. Se realizaron estudios de las partes aéreas de *Flourensia resinosa*, a partir de extractos de acetona, donde se obtuvo b-eudesmol, criptomeridiol, ácido ilícico, crisina, y tectocrisina, flourensiadiol, espatulenol, p-acetofenol, lupeol, b-sitosterol, triacontanol y escualeno.

Diversos autores han reportado el empleo de las hojas de diversas plantas para la obtención de aceites que sirven de base para la elaboración de biodiesel (Janardhan y Mengre, 2011, Leone *et al.*, 2015, Sangwan *et al.*, 2010), lo que representaría una gran ventaja para el medio ambiente. Debido a lo anterior, *Flourensia resinosa* puede tener un amplio potencial para diferentes usos, incluso como fuente de biomasa para la producción de biodiesel ya que gracias a las reservas de carbohidratos y aceite que contienen las hojas se podría producir biocombustible, además de que sus características la hacen fácilmente adaptable a ambientes áridos, por lo que sería de amplia distribución y fácil cultivo.

MATERIALES Y METODOS

Flourensia resinosa, Figura 1 (b), se recolectó durante su mes de floración (septiembre) sobre la carretera federal México Laredo (20°24'18.6"N; 99°073'55.22"W) en el Valle del Mezquital, Hidalgo, Figura 1(a). Posteriormente, se extendió y se dejó secar a la sombra, después, se separaron sus partes aéreas (hojas,

flores, tallos). Todas las partes se fraccionaron por separado y se obtuvieron los extractos en hexano, acetato de etilo, alcohol etílico y agua destilada, mediante reflujo de 2 horas, utilizando 50 g de muestra molida y 500 ml de solvente. Una vez finalizado el tiempo de extracción se filtró y se evaporó el solvente para obtener los extractos correspondientes. Se sometió cada extracto obtenido sobre una cromatografía de columna. Las separaciones de cromatografía se realizaron utilizando gel sílice Merck, la cromatografía de capa fina se realizó en folios de gel de sílice 60 F₂₅₄, a las fracciones obtenidas se les determinó un espectro de Resonancia Magnética Nuclear, Espectro de Masas, y un análisis de Rayos X para conocer la mezcla de compuestos que contenían los extractos. Dichos extractos fueron evaluados para conocer su potencial antimicrobiano mediante la evaluación de la inhibición del crecimiento de 10 cepas de microorganismos utilizando el método de sensidiscos sobre agar nutritivo.

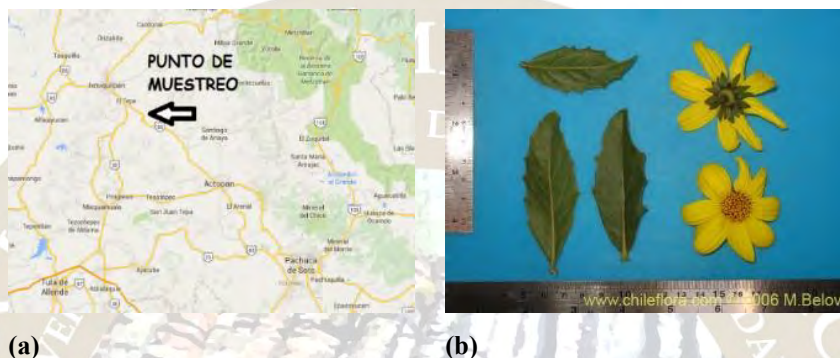


FIGURA 1.- Punto de muestro (a) y una fotografía de las hojas y la flor de *Flourensia resinosa* (b).

Para la producción del biodiesel se realizaron extractos con los mismos solventes para hacer pruebas de transesterificación y analizar el potencial de *Flourensia resinosa* como fuente de biocombustible. El proceso de transesterificación se llevó a cabo con metanol e NaOH como catalizador. Posteriormente, se llevó a cabo una separación de fases por método gravimétrico, donde se obtuvo biodiesel y como producto secundario glicerina. Una vez obtenido el biodiesel se caracterizarán sus parámetros físicos y químicos con la finalidad de evaluar su potencial de acuerdo con las normas internacionales, como lo desarrolla Yunus *et al.* (2010) en su trabajo.

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

El estudio de *Flourensia resinosa* mostró sustancias de diversas estructuras como son flavonoides, eudesmanos, benzopiranos, monoterpenos, sequiterpenos y diversos triterpenos. También se encontraron otros compuestos como tectocrisina, criptomeridiol, ácido cúmico, ácido ilícico y kaurenol. Adicionalmente, se realizaron pruebas antimicrobianas, y se obtuvo actividad antimicrobiana para *Listeria monocytogenes*, *Escherichia coli* (no patógena), *Vibrio parahaemoliticus*, *Vibrio cholerae*, *Stafilococcus aureus*, *Salmonella typhimurium* y *Pseudomona aeruginosa*.

DISOLVENTE	HOJA (g)	FLOR (g)	TALLO (g)
HEXANO	39.45	3.32	13.57
ACETATO DE ETILO	28.05	13.54	10.80
ALCOHOL ETÍLICO	40.84	7.75	16.74
H ₂ O DESTILADA	70.16	8.68	10.82

TABLA 1.- Producción de los extractos por cada solvente.

Ríos <i>et al.</i> (2013)	ESTE TRABAJO
B-udesmol *	Crisina
Criptomeridiol	Tectocrisina
Ácido Ilícico*	Criptomeridiol
Crisina	Kaurenol*
Tectocrisina	Ácido Ilícico*
Flourensiadiol	Ácido cúmico*
Espatulenol*	Resinona
p-acetofenol	Lupeol
Lupeol	Apigenina
B- sitosterol*	Flavonoides
Triacantanol	Benzopiranos
Escualeno*	Monopertenos

(*) Compuestos no mencionados en la literatura para el género *Flourensia*.

Tabla 2.- Compuestos obtenidos de las partes aéreas de *Flourensia resinosa*.

CONCLUSIÓN

Algunos de los compuestos que se obtuvieron en este trabajo de las partes aéreas de *Flourensia resinosa* son similares a los obtenidos en el trabajo de Ríos *et al.* (2013) y mencionados en la literatura para el género de *Flourensia* y también se encontraron compuestos diferentes, esto debido a que las plantas, biosintetizan compuestos muy específicos con base en los factores locales que puedan afectar a cada planta, tales como clima, altitud, presión atmosférica, características del suelo, y precipitación pluvial, por mencionar algunos.

Con los extractos obtenidos se generó el rendimiento de producción de aceite de las hojas. Utilizando agua destilada se obtuvo la mayor cantidad de aceite, lo que ayudará a optimizar la producción del biodiesel. Esta especie podría ser considerada un cultivo energético porque es considerada maleza en la región en donde crece, por lo que no afecta la seguridad alimentaria, adicionalmente su desarrollo se da bajo las condiciones del clima local y no requieren de una inversión costosa en insumos.

BIBLIOGRAFÍA

Janardhan MN, Mengre N (2011) Preliminary Phytochemical Evaluation of the oil Extracted from leaves of *Curcuma longa L.* and its Application as Biofuel. *International Journal of Pharmaceutical and Phytopharmacologia Research.* 2 (73-77).

Leone A, Spada A, Battezzati A, Schiraldi A, Aristil J y Bertoli S (2015) Cultivation, Genetic, Ethnopharmacology, Phytochemistry and Pharmacology of *Moringa oleifera* leaves: An Overview. *International Journal of Molecular Sciences.* 16(12791-12835).

López HF (2005). Estudio químico y microbiológico de *Flourensia resinosa* (T. S. Brandeg) Blake. Tesis de obtención del Título de Químico. Instituto de Ciencias Básicas e Ingeniería Centro de Investigaciones Químicas. Universidad Autónoma del Edo. Hidalgo.

Ríos YM, Estrada SS, Flores MV, Aguilar AM (2013) Chemical constituents from *Flourensia resinosa* S. F. Blake (asteraceae). *Biochemical Systematics and Ecology.* 51(240-242).

Sangwan S, Rao DV y Sharma RA (2010) A review on *Pongamia Pinnata L.* Pierre: A great versatile Leguminous plant. *Nature and Science.* 8 (11) 130- 139.

Yunus SO, Ozcanli M, Serin H y Aydın SK. (2010) Biodiesel production from ricinus communis oil and its blends with soybean biodiesel. *Journal of mechanical engineering.* Vol. 56 (811-816).

CATÁLISIS (CATL)

COMPLEJOS ORGANOMETÁLICOS CON LIGANDOS TRIAZENURO FUNCIONALIZADOS CON IMIDAZOLES: SÍNTESIS, ESTRUCTURA Y ACTIVIDAD CATALÍTICA.

Juan Pablo Camarena-Díaz,¹ Miguel Parra-Hake,¹ Douglas B. Grotjahn,² Arnold Rheingold,³ Jesús Pérez-Torrente,⁴ Vincenzo Passarelli,⁴ Luis A. Oro⁴ y Valentín Miranda-Soto.¹

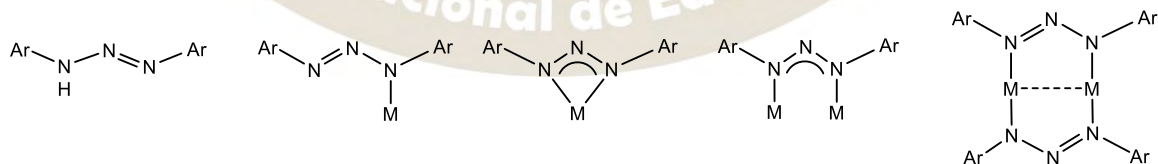
¹Centro de Graduados e Investigación, Instituto Tecnológico de Tijuana, Apartado Postal 1166, 22000 Tijuana, B. C. México. ²Department of Chemistry and Biochemistry, 5500 Campanile Drive, San Diego State University, San Diego, California 92182-1030. ³Department of Chemistry and Biochemistry, University of California, San Diego California. ⁴Departamento de Química Inorgánica–Instituto de Síntesis Química y Catálisis Homogénea-ISQCH, Universidad de Zaragoza–CSIC. C/Pedro Cerbuna 12, Zaragoza, España. Correo electrónico: vmiranda@tectijuana.mx

RESUMEN

Para la química organometálica el desarrollo de complejos de metales de transición es un tema de importancia debido a las aplicaciones que se han generado los últimos años. En este sentido, la catálisis homogénea ha tenido grandes avances en la transformación de moléculas orgánicas mediante el desarrollo de métodos que involucran la participación de complejos. En este trabajo se presentará la síntesis de complejos con ligandos triazenuro y carbenos *N*-heterocíclicos de Rh(I) y su evaluación catalítica en la hidrotiolación de alquinos.

INTRODUCCION

Para la química organometálica el desarrollo de ligandos capaces de estabilizar complejos es un tema de gran interés por el potencial que existe en su aplicación como catalizadores, sobre todo en la síntesis orgánica.¹ Para cumplir con este propósito, los ligandos *N*-donadores son los más empleados y entre los más usuales se destacan los triazenos. Los triazenos son una clase de compuestos muy usuales que han sido estudiados ampliamente por sus aplicaciones en diferentes áreas como polímeros, química combinatoria y síntesis orgánica, las cuales han aumentado en los últimos años.² Los triazenos pueden ser obtenidos mediante la ruta tradicional que consiste en la reacción de una sal de diazonio con una amina primaria o secundaria, o mediante la reacción de un alquil o aril azida con un reactivo de Grignard o un compuesto alquil-litio.³ La desprotonación del triazeno conduce a la obtención del ligando triazenuro, el cual debe su versatilidad por las estructuras obtenidas por los diferentes modos de coordinación como el monodentado, bidentado quelato o bidentado puente. En la literatura la mayor parte de trabajos que se encuentran reportados son referentes a la síntesis y aplicaciones de triazenos funcionalizados con grupos arilo, mientras que el estudio de triazenos funcionalizados con compuestos *N*-heterocíclicos es escasa y de los pocos trabajos que hay, se reporta la síntesis de triazenos funcionalizados con tetrazol, pirazol y bencimidazol.^{4,5,6} En trabajos anteriores hemos utilizado triazenos funcionalizados con grupos arilo⁷ y recientemente nuestra atención se ha enfocado en el uso de triazenos funcionalizados con imidazol y la obtención de complejos que incluyan carbenos *N*-heterocíclicos y estudiar sus propiedades catalíticas en la hidrotiolación de alquinos.



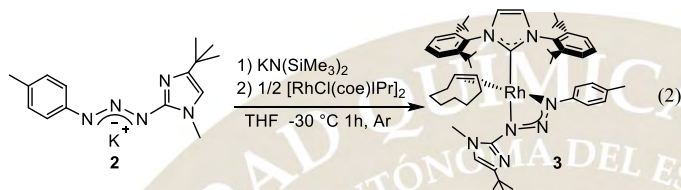
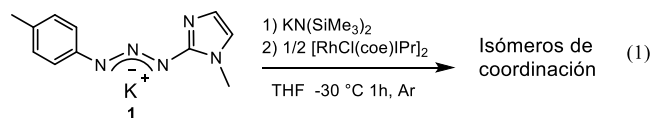
MATERIALES Y MÉTODOS

Los triazenos fueron sintetizados mediante la reacción de 4-metilfenil-azida con *N*-metilimidazolato de litio siguiendo la metodología reportada por Niemeyer.² La síntesis de complejos se llevó a cabo bajo condiciones de atmósfera inerte en una caja seca MBraun Labmaster SP No. 13-326 y técnicas Shlenck. Los disolventes fueron secados en un equipo de purificación de disolventes (Innovative Technologies). Los espectros de RMN se midieron en un equipo Bruker de 300 MHz. Las reacciones de

hidrotiolación se llevaron a cabo bajo condiciones de atmosfera inerte empleando técnicas Shlenck en tubos de RMN y en baño de aceite a 60 °C.

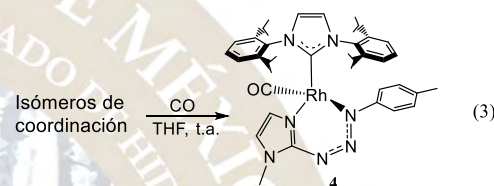
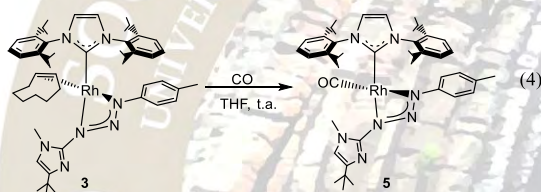
DISCUSIÓN DE RESULTADOS

La síntesis de los complejos de Rh(I) con ligandos triazenuro y carbeno *N*-heterocíclico se llevó a cabo a partir de la reacción de los triazenuros de potasio con el material de partida [RhCl(coe)IPr]₂. La reacción entre el triazenuro **1** que no cuenta con impedimento estérico en el imidazol con [RhCl(coe)IPr]₂



condujo a la formación de más de una especie organometálica, que de acuerdo a los análisis de RMN ¹H y de COSY, se determinó que las especies pueden ser isómeros de coordinación (Ecuación 1).

En contraste, cuando se utilizó el triazenuro **2** que cuenta con impedimento estérico en el imidazol, se favoreció la obtención de una especie organometálica donde el ligando triazenuro se encuentra coordinado de un modo bidentado quelato (Ecuación 2).



A la mezcla de isómeros se le adicionó CO y después de 1h de reacción se obtuvo una sola especie organometálica, resultado que sustenta la obtención de isómeros de coordinación en el paso anterior. De acuerdo a los resultados de RMN, en **4** el ligando triazenuro se

encuentra coordinado mediante el nitrógeno del imidazol y el nitrógeno unido al anillo aromático del sistema triazenuro. A **3** también se le adicionó CO

obteniéndose **5**, los resultados de RMN sugieren que el ligando triazenuro continua coordinado de un modo bidentado quelato. Para observar la influencia de los ligandos triazenuro funcionalizados con imidazol en la reactividad de los complejos de Rh(I), se utilizó el ligando triazenuro funcionalizado con 4-

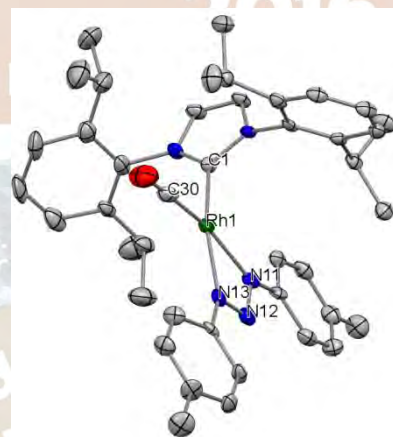


Tabla 1

Complejo 7			
N13–N12	1.310Å	C30–Rh–N13	104.29°
N11–N12	1.317Å	C1–Rh–N11	103.70°
C1–Rh	1.993Å	C30–Rh–C1	92.41°
C30–Rh	1.801Å	N13–Rh–N11	59.59°
N13–Rh	2.079Å		
N11–Rh	2.136Å		

metilbenceno y siguiendo la ruta de síntesis de **3** y **5**, se obtuvo **6** y **7**. El complejo **7** fue cristalizado y la estructura obtenida por difracción de rayos-X muestra que el Rh se encuentra tetracoordinado con una geometría plano cuadrado. En la estructura también se aprecia que los anillos aromáticos del carbeno *N*-heterocíclico se encuentran

perpendiculares al plano del imidazol con una ligera torción, mientras que el ligando triazenuro se encuentra coordinado de un modo bidentado quelato con un ángulo de 59.59°. Las distancias de los ligandos al centro metálico resultaron similares, siendo de menor magnitud las distancia entre Rh y los ligandos carbonilo y carbeno *N*-heterocíclico debido al carácter aceptor π y donador σ , respectivamente, mayor que

el ligando triazenuro. Las distancias de los nitrógenos del sistema triazenuro son de la misma magnitud de 1.310 Å dando evidencia de la deslocalización del doble enlace entre los N13, N12 y N11. Las distancias y ángulos se muestran en la Tabla 1. Los complejos obtenidos en este trabajo se probaron como catalizadores en la hidrotiolación de alquinos, de los cuales, **5** dio el mejor resultado en la hidrotiolación de 1-hexino con tiofenol, alcohol tiobencílico y 1-butanotiol bajo las condiciones descritas en la Ecuación 5. Se monitorizó las reacciones mediante análisis de RMN ¹H y los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 2 donde se puede observar que la entrada 1 tuvo una conversión del 100% con una selectividad hacia el producto α del 93%, mientras que las entradas 2 y 3 tuvieron una conversión por arriba del 90% con una selectividad del 100% hacia el producto α.

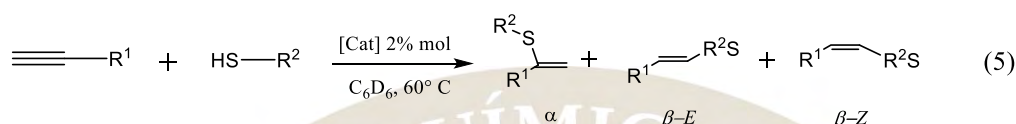
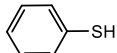
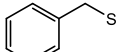
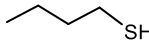


Tabla 2. Hidrotiolación de 1-hexino empleando **5** al 2%

Entrada	Tiol	Tiempo (h)	% conversión	% Producto			TON
				α	β-E	β-Z	
1		3	100	93	5	2	36.6
2		3	92	100	–	–	46
3		3	96	100	–	–	48

Condiciones de reacción: 0.7 ml de C₆D₆, 60 °C, alquino = tiol = 1 mol.

CONCLUSIONES

Los complejos **3-7** resultaron activos en el proceso de hidrotiolación de alquinos con tioles, donde las especies carboniladas dieron resultados muy buenos al obtenerse selectividades arriba del 90% hacia el producto α con tiempos de reacción menores a los obtenidos en los trabajos de Di Giuseppe⁸ y Palacios,⁹ además de no necesitar aditivos. La selectividad hacia el producto α fue mayor en los catalizadores que cuentan con ligandos triazenuro funcionalizados con imidazoles, demostrando que la presencia del imidazol influye en la actividad catalítica de los complejos.

REFERENCIAS

- Xie, X. H.; Chen, J. Y.; Xu, W. X.; He, E. X.; Zhan, S. Z.; *Inorg. Chim. Acta* **2011**, *373*, 276-281.
- Kimball, D. B.; Haley, M. M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 3338-3351.
- Hauber, S. O.; Lissner, F.; Deacon, G. B.; Niemeyer, M. *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 6021-6025.
- Klapotke, T. M.; Minar, N. K.; Stierstorfer, J. *Polyedron* **2009**, *28*, 13-26.
- Li, W.; Liu, Y. L.; Zhang, H. T.; Zhan, S. Z. Cao, D. R. *Transition Met. Chem.* **2011**, *36*, 255–260.
- Isaad, J.; Malek, F.; Achari, A. E. *Dyes Pigm.* **2012**, *92*, 1212-1222.
- Nuricumbo-Escobar, J. J.; Campos-Alvarado, C.; Ríos-Moreno, G.; Morales-Morales, D.; Walsh, P. J.; Parra-Hake, M. *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 6182-6189.
- Di Giuseppe, A.; Castarlenas, R.; Pérez-Torrente, J. J.; Crucianelli, M.; Polo, V.; Sancho, R.; Lahoz, F. J.; Oro, L. A. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 8171-8183.
- Palacios, L.; Artigas, M. J.; Polo, V.; Lahoz, F. J.; Castarlenas, R.; Perez-Torrente, J. J.; Oro, L. A. *ACS Catal.* **2013**, *3*, 2910-2919.

SÍNTESIS, CARACTERIZACIÓN Y PRUEBA DE CATALIZADORES MÁSICOS NIMO PARA HDS DE 4,6-DMDBT

Macaria Hernández Chávez¹, Jorge Fernando Ramírez Solís², Rogelio Cuevas García², José Roberto Contreras Bárbara³, Iván Puentes Lee⁴

¹Departamento de Formación Básica Disciplinaria. Unidad Profesional Interdisciplinaria de Ingeniería Campus Hidalgo, Instituto Politécnico Nacional.

²UNICAT, Depto. de Ingeniería Química, Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México.

³Instituto Tecnológico de Atitalaquia,

⁴Laboratorio de Microscopía, Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México.

E-mail: mhernandezch@ipn.mx

Resumen.

Se prepararon catalizadores másicos de níquel-molibdeno por métodos solvotermales y se probó la actividad catalítica en la hidrodesulfuración de 4,6-dimetildibenzotiofeno. Los precursores y catalizadores se caracterizaron por microscopía electrónica de barrido con microanálisis de espectroscopía de energía dispersada, difracción de rayos X y fisiorción de nitrógeno líquido a 77 K, espectroscopía Raman y microscopía electrónica de transmisión de alta resolución. Los resultados indicaron que la fase β -NiMoO₄ presentó la mejor actividad en la reacción de HDS del 4,6-DMDBT.

Introducción.

La legislación ambiental ha centrado su atención en la disminución de compuestos de azufre de los combustibles fósiles para el mejoramiento de la calidad del aire. Fuente primaria de SO_x es la quema de combustibles fósiles, que contienen azufre en su composición (alquilbenzotiofenos, dibenzotiofenos y alquildibenzotiofenos), como el diesel y la gasolina. Para disminuir estas emisiones, el azufre presente en las fracciones más pesadas del crudo del petróleo es removido en las refinerías mediante el proceso llamado hidrodesulfuración (HDS). Durante este proceso, el hidrógeno y una fracción de crudo de petróleo son coalimentadas sobre un catalizador de sulfuros de metales de transición (NiMo, NiW, CoMo, CoW) obteniéndose un hidrocarburo libre de azufre más la formación de H₂S. Este H₂S formado es removido de la corriente de productos y subsecuentemente convertido en azufre elemental, ambientalmente menos riesgoso. En general, los catalizadores comerciales de HDS están formados por una fase activa (MoS₂ o WS₂), un promotor (níquel o cobalto) y un soporte (γ -alúmina, titania, sílice, etc.).

Actualmente han atraído la atención catalizadores no soportados MoS₂ (másicos) por su alta actividad y selectividad en HDS. Los métodos de síntesis solvotermales también llamados de química suave, ofrecen ventajas energéticas comparados con los métodos de síntesis de estado sólido para la obtención de catalizadores másicos NiMoO₄ al requerir condiciones suaves de reacción con temperaturas que oscilan en los 140°C y en medios como agua y etanol. También permiten que la morfología del material se pueda cambiar dependiendo del tiempo de reacción solvotermal que se utilice para dicho fin.

En este trabajo se propuso el uso de molibdatos de níquel sintetizados mediante métodos solvotermales como precursores en la síntesis de catalizadores para HDS.

Experimental.

Se realizó la síntesis de NiMoO₄ bajo un proceso solvotermal asistido con etanol. Se sintetizaron 3 precursores variando la concentración de níquel y manteniendo constante la concentración de molibdeno. Típicamente se prepararon 10 mL de soluciones 0.1 M, 0.12 M y 0.2 M de Ni(NO₃)₂·6H₂O (Aldrich) y 0.1 M de Na₂MoO₄·2H₂O (Baker) con una relación volumétrica etanol anhidro (Baker grado analítico)/agua 2:1. Las disoluciones anteriores se mezclaron bajo agitación magnética observándose la formación

instantánea de un precipitado amarillo ($\text{NiMoO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$). La mezcla de reacción se transfirió a una autoclave y se calentó a 150°C por 6 h. Posteriormente se filtró y lavó con agua desionizada y se dejó en un desecador por una noche. La tabla 1 muestra las condiciones de síntesis para los precursores de catalizadores para HDS:

Tabla 1. Condiciones de síntesis de los catalizadores másicos con NiMoO_4

Sistema de reacción	Concentración $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ [M]	pH	$V_{\text{EtOH}}/V_{\text{agu}}$	Tiempo de síntesis solvotermal, (h)	Denominación	Calcinación	
						Temperatura ($^\circ\text{C}$)	Tiempo (h)
$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ + Na_2MoO_4	0.1	7	2	6	Prec _(6h)	-	-
	0.12	7	2	2	Prec _(1h)	500	2
	0.2	7	2	1	Prec _(2h)	500	2

La caracterización fisicoquímica de los promotores obtenidos, se llevó a cabo mediante difracción de rayos X de polvos (DRX), fisisorción de nitrógeno líquido a 77 K utilizando el método BET, microscopía electrónica de barrido (SEM/EDS). La actividad catalítica del promotor sulfurado se llevó a cabo en un reactor intermitente empleando 50 mg del catalizador, excepto en el catalizador de referencia ($\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$, masa=0.2095 g). La mezcla de reacción consistió en 40 ml de una solución de 4,6-DMDBT (1000 ppm de azufre) en decano. La temperatura fue de 325°C y una presión de H_2 de 1100 psia. Se tomaron muestras de la reacción cada hora durante seis horas y se analizaron los productos mediante un cromatógrafo de gases modelo HP 6890 equipado con una columna capilar PONA de 105 m x 0.2 mm x 0.5 μm equipado con un detector de ionización de flama (FID). La caracterización de los catalizadores sulfurados se llevó a cabo mediante espectroscopía Raman y microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HR-TEM).

Resultados y discusión.

La determinación de la composición elemental de los precursores catalíticos en su forma de óxido se realizó mediante EDS, encontrándose tres tipos de átomos: Ni, Mo y O, con relación molar Ni/Mo para los tres catalizadores de aproximadamente 1.01 – 1.18. La tabla 2, hace evidente el incremento del área (m^2/g) a menor tiempo de síntesis solvotermal. Obteniéndose mayor conversión de 4,6-DMDBT. Posteriormente, en la Figura 1, la SEM muestra información de la morfología y tamaño de las partículas de los precursores catalíticos en sus formas de óxido.

Los catalizadores másicos sulfurados fueron caracterizados por HR-TEM, donde se observaron partículas de la fase activa (MoS_2), su morfología, apilamiento y longitudes. Se observó que la longitud de los cristales y el número de capas que forma el cristal de las partículas de MoS_2 cambia dependiendo del tiempo de síntesis solvotermal en cada material. La cantidad de las especies de Mo sulfuradas se mejoró al disminuir el tiempo de síntesis solvotermal (Figura 2).

Tabla 2. Propiedades texturales de los catalizadores másicos NiMo

Propiedades texturales				
	Prec _(1h)	Prec _(2h)	Prec _(6h)	$\text{NiMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$
Área (m^2/g)	188.0095	120.1752	24.9085	281.6677
Diámetro de poro promedio (Å)	257.830	264.769	799.40	74.504
Conversión de 4,6-DMDBT	94%	57%	35%	79%

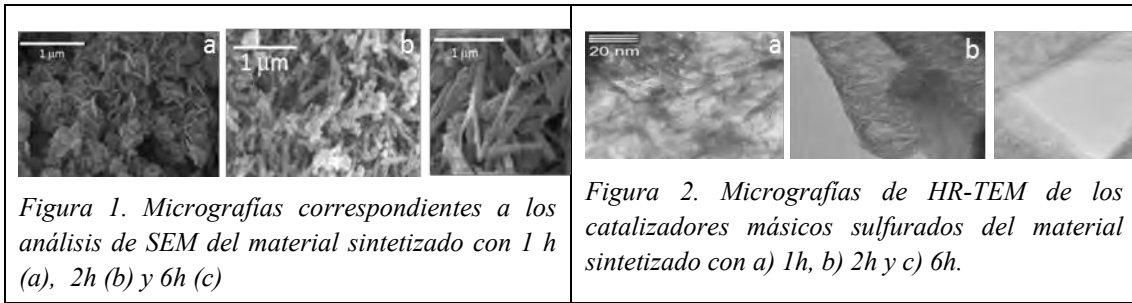


Figura 1. Micrografías correspondientes a los análisis de SEM del material sintetizado con 1 h (a), 2h (b) y 6h (c)

Figura 2. Micrografías de HR-TEM de los catalizadores másicos sulfurados del material sintetizado con a) 1h, b) 2h y c) 6h.

Debido a que la identificación de los catalizadores másicos sulfurados no se llevó a cabo por DRX porque los sulfuros se oxidan al estar en contacto con el oxígeno del aire a MoO_3 en poco tiempo, se identificaron por espectroscopía Raman. El espectro de Raman del catalizador másico sulfurado con 2h de síntesis, en la figura 3a, presenta bandas en 350, 380, 405 y 446 cm^{-1} , las más intensas se localizan en 380 y 405 cm^{-1} . La banda en 350 cm^{-1} corresponde a las vibraciones del enlace Ni-S. Las bandas fuertes en 405 y 380 cm^{-1} y débil en 446 cm^{-1} corresponden al MoS_2 . En la figura 3b se observa el espectro Raman del catalizador másico sulfurado con 6h de síntesis, con bandas en 380, 405 y 446 cm^{-1} . Éstas corresponden al MoS_2 , y a diferencia del espectro Raman, Figura 3a, no muestra la señal en 350 cm^{-1} correspondiente a las vibraciones del enlace Ni-S.

Las diferencias principales entre los patrones de difracción de la figura 4 es que en la figura 4a hay NiO que no se ha integrado todavía a la estructura del NiMoO_4 , lo cual se puede atribuir al menor tiempo de síntesis solvotermal (tiempo de cristalización) de sólo 2h. En la figura 4b las señales características del NiO se observan con menor intensidad, debido a que ya se incorporó en la estructura cristalina del NiMoO_4 (fases α y β).

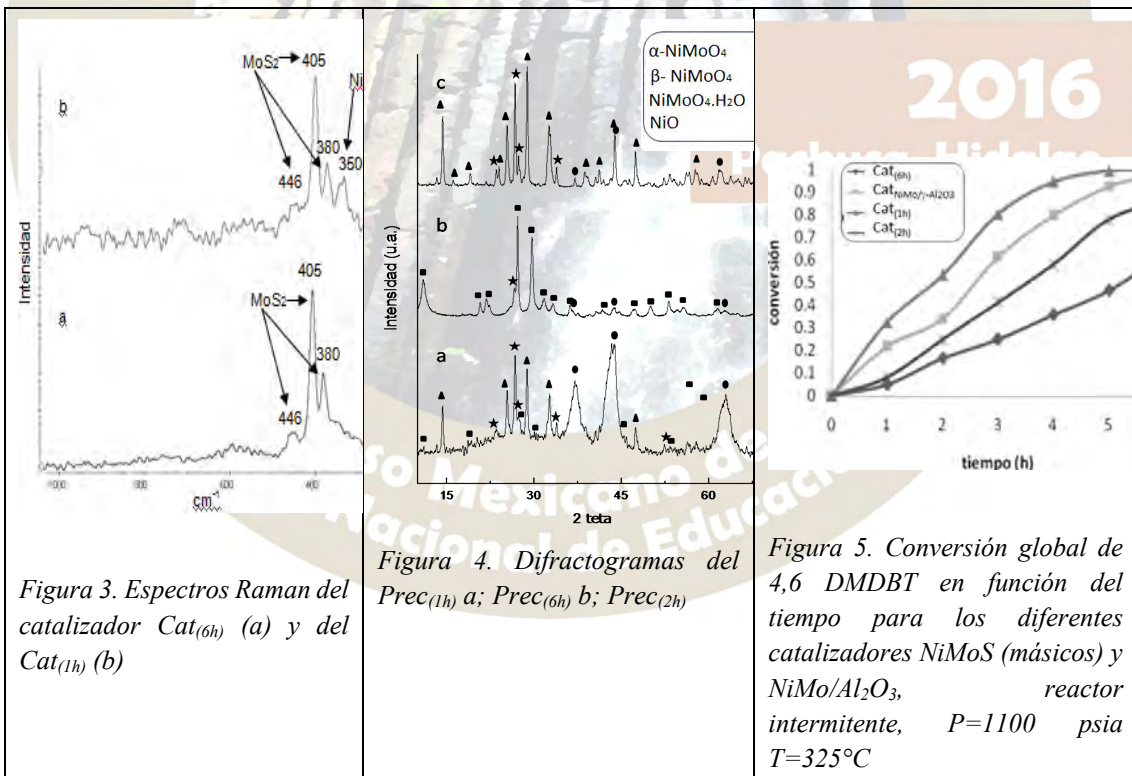


Figura 3. Espectros Raman del catalizador $\text{Cat}_{(6h)}$ (a) y del $\text{Cat}_{(1h)}$ (b)

Figura 4. Difractogramas del $\text{Prec}_{(1h)}$ a; $\text{Prec}_{(6h)}$ b; $\text{Prec}_{(2h)}$

Figura 5. Conversión global de 4,6 DMBT en función del tiempo para los diferentes catalizadores NiMoS (másicos) y $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$, reactor intermitente, $P=1100$ psia $T=325^\circ\text{C}$

Los resultados de actividad catalítica muestran que el promotor NiMoO_4 presentó mayor selectividad y actividad comparado contra un catalizador de referencia soportado ($\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$).

Conclusiones.

La síntesis solvotermal de promotores para HDS másicos NiMo utilizando mezclas EtOH/H₂O y tiempo de síntesis variable; resulta en materiales de composición de fases mixta α -NiMoO₄ y β -NiMoO₄ con atractivas características texturales.

Los métodos solvotermales ofrecen una alternativa en la preparación de promotores de catalizadores másicos de gran actividad de HDS de 4,6-DMDBT, ya que éstos métodos permiten la síntesis de materiales de tamaño de grano pequeño que presentan defectos útiles para la formación de mayor cantidad de fase activa en la superficie amorfa de los granos; lo que resulta en catalizadores de HDS con alto desempeño para la remoción de azufre de compuestos dibenzotiofénicos refractarios (como el 4,6-DMDBT).

Se demostró que el catalizador másico con menor tiempo de síntesis solvotermal, relación etanol/agua de 2, pH=7, mayor área superficial y mayor cantidad de fase β -NiMoO₄ que α -NiMoO₄; presentó la mejor actividad en la reacción de HDS del 4,6-DMDBT.

Bibliografía.

- Antony Stanislaus, Abdulazeem Marafi, Mohan S. Rana, *Catalysis Today* 153 (2010) 1–68
- Bishop D.W., Thomas P.S., Ray A.S., *Mat. Res. Bull.* 33 (1998) 1303.
- Jiménez Sandoval S., Yang D., Frindt R.F., Irwin J.C., *Phys. Review B*, 44 (1991) 3955.
- Kazuo Eda, Yasuyuki Kato, Yu Ohshiro, Takamitu Sugitani M. Stanley Whittingham, *Journal of Solid State Chemistry* 183 (2010) 1334–1339
- Leonard-Deepak, Pérez-Hernández, Cruz-Reyes, Fuentes and Yacamán, *Revista Mexicana de Física*, S 57 (2) (2010) 1-6
- Mazzocchia, C., Di Renzo, F., Aboumrad, C., and Thomas, G. *Solid State Ionics* 32-33 (1989) 228
- NOM-022-SSA1-1993



2016
Pachuca, Hidalgo

51° Congreso Mexicano de Química
35° Congreso Nacional de Educación Química

RUPTURA DE UN TRIÉSTER DE FOSFATO MODELO DE PARAOXÓN MEDIANTE UNA CATÁLISIS ÁCIDO-BASE CON GUANIDINA

David Octavio Corona-Martínez¹; Gloria Mariana Ramos-Mayboca¹; Sandra Mónica González-Martínez¹. dvdch@gmail.com. ¹Departamento de Ciencias de la Salud. Universidad de Sonora. Blvd. Bordo nuevo s/n. Cd. Obregón Sonora.

Resumen

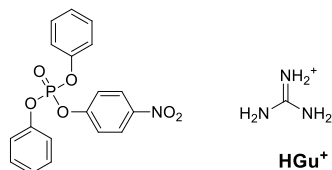
La hidrólisis de triésteres de fosfato ha sido un área poco investigada debido a que no están presentes en sistemas biológicos de manera natural. Sin embargo, debido a su uso como plaguicidas y armas químicas resulta de gran interés buscar catalizadores que puedan hidrolizar de manera eficiente este tipo de compuestos. En el presente trabajo se evalúa el efecto del sistema amortiguador guanidinio-guanidina en mezclas de DMSO-agua para probar su efecto como posible catalizador.

Introducción

En el valle del Yaqui y del Mayo, en la región sur del estado de Sonora, durante muchos años se han utilizado de manera desmedida plaguicidas del tipo organofosforado y organoclorados. Esto ha llevado a que la población rural tenga diversos problemas de salud que pueden asociarse a la contaminación del agua y de los suelos por este tipo de tóxicos.

La hidrólisis de triésteres de fosfato es una reacción muy común y de fundamental importancia en la química y la biología. Muchos compuestos organofosforados (Esquema 1), los cuales en su mayoría son tóxicos, han sido usados como plaguicidas, insecticidas, armas químicas (agentes neurotóxicos). Estos últimos compuestos son inhibidores extremadamente potentes de la acetilcolinoesterasa, la enzima responsable de regular la concentración del neurotransmisor acetilcolina en la sinapsis [1]. En el caso de la hidrólisis de los fosfortriésteres se conoce poco acerca de los efectos del disolvente. En algunos estudios se ha encontrado que el empleo de medios de reacción de polaridad reducida, respecto al agua, incrementa notablemente la eficiencia catalítica de iones, complejos metálicos y algunos sistemas que utilizan sólo una catálisis ácido-base [2].

El mecanismo de la hidrólisis en medio acuoso no ha sido muy estudiado, como en el caso de los monoésteres y diésteres de fosfato. Sin embargo, se conoce que ocurre vía sustituciones nucleofílicas en el átomo de fósforo o en uno de los carbonos que será parte del grupo saliente. Una vez ocurrida esta etapa, se genera un diéster de fosfato el cual también resulta ser muy estable y poco reactivo hacia la hidrólisis. Por lo anterior, es necesario buscar catalizadores que sean más eficientes en esta reacción. Una primera aproximación para buscar hidrolizar este tipo de moléculas es utilizar catalizadores que faciliten la ruptura de diésteres y buscar el mecanismo de reacción. Una vez encontrado el mecanismo se podrán diseñar de manera racional catalizadores cada vez más eficientes en la ruptura de los triésteres de fosfato, lo que permitirá poder hacer remediación en suelos con altos índices de contaminación con plaguicidas organofosforados. 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]. Esto ha resultado en aumento en la eficiencia catalítica y ha aumentado la cantidad de posibilidades en el diseño de catalizadores, debido a que el disolvente en algunas ocasiones permite un cambio en el mecanismo que ocasiona una aceleración en la reacción. Es por ello que en el presente trabajo se presenta un estudio del mecanismo de la ruptura del difenil *p*-nitrofenilfosfato (DPPNPP) mediante el uso de guanidina como catalizador en mezclas acuosas de dimetilsulfóxido.



Difenil *p*-nitrofenilfosfato
DPPNPP

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]. El Dimetilsulfóxido utilizado se adquirió anhidro (pureza $\geq 99.5\%$) y fue utilizado sin tratamiento previo. Para la catálisis 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 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 10 mmol/L) 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. Finalmente, se hizo un efecto de la cantidad de DMSO sobre la reacción, usando una disolución 0.01 mol/L del amortiguador neutralizado al 50%.

Resultados y Discusión

Debido a las similitudes entre los mecanismos de ruptura de triésteres de fosfato con diésteres de fosfato, el sistema utilizado en este trabajo se basa en la ruptura de diésteres de fosfato de interés biológico. Sin embargo, dado que con el sustrato utilizado no se conocía información previa ante los sistemas amortiguados con guanidina en mezclas de dimetilsulfóxido con agua. Se hizo un primer estudio para conocer el efecto del disolvente en la hidrólisis del sustrato, mediante la variación del contenido de dimetilsulfóxido (DMSO) de 10 a 80% (en intervalos de 10) en volumen. Para la hidrólisis se hizo el experimento usando una concentración 10 mmol/L de guanidinio neutralizado en un 50%. De este modo se garantiza la presencia de la forma protonada y desprotonada del catalizador para que pueda llevar a cabo la ruptura. En la Figura 1 se muestra el perfil obtenido a 37°C del efecto del contenido de DMSO en la mezcla de reacción.

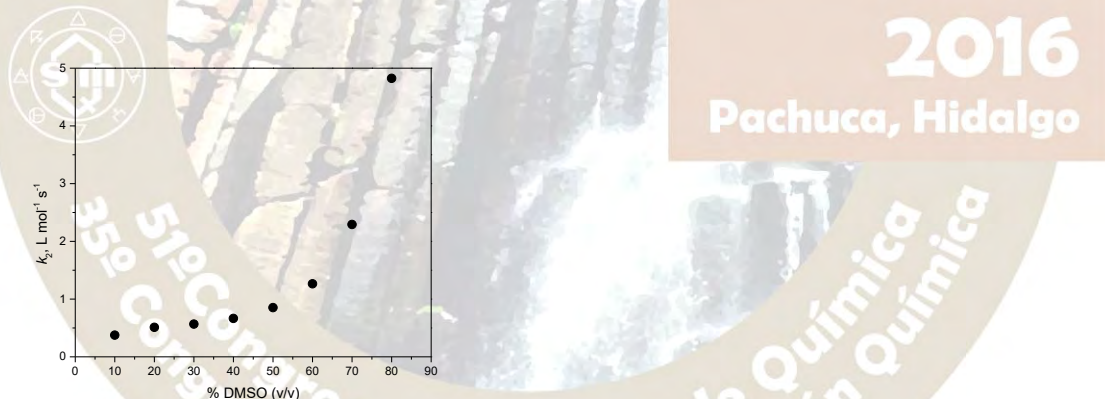


Figura 1. Efecto de la proporción de DMSO-agua en la reacción de ruptura del DPPNPP a 37°C , guanidina 0.01 mol/L al 50% de neutralización.

El perfil del efecto del disolvente muestra que conforme se aumenta la concentración del dimetilsulfóxido se ve un incremento de la rapidez de la reacción. El aumento de 10% en volumen a un 80% aumenta la rapidez de forma no lineal aproximadamente 13 veces. Para hacer un análisis más detallado de este efecto se continuó con el estudio del efecto del catalizador. Es decir, probar si existía una catálisis básica general por guanidina y no solamente por los iones hidróxido.

Para conocer el efecto catalítico de la guanidina se hicieron perfiles del efecto de la concentración total sobre la constante de rapidez. En cada uno de los porcentajes estudiados en el efecto de disolvente, se hizo variar la concentración total de guanidina de 1 a 10 mmol/L manteniendo constante la proporción de neutralización en 50%. De este modo se trabaja en un sistema amortiguado y la concentración de iones hidróxido se mantiene constante. Así mismo, en esta proporción se garantiza la presencia de la especie desprotonada y protonada del catalizador lo que permite ver la existencia de catálisis, en caso de haberla. Además, en esta proporción se tiene un valor de pH igual al pKa de la guanidina en el medio usado. En

cada uno de los porcentajes de DMSO-agua se encontró una dependencia lineal con el catalizador, como se muestra en la Figura 2. Este experimento muestra que el sistema amortiguador ácido-base guanidina/guanidinio es capaz de hidrolizar el triéster de fosfato. En el caso de los perfiles de neutralización se muestra de manera previa que existe una fuerte dependencia con la forma básica del amortiguador. Para conocer el mecanismo de la reacción, se requieren hacer estudios posteriores.

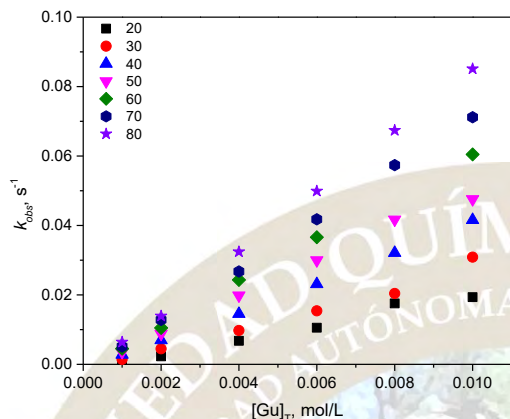


Figura 2. Efecto del disolvente en los perfiles de concentración en la hidrólisis del DPPNPP con guanidina a 37°C.

Conclusiones

Los resultados obtenidos en la parte previa de este estudio demuestra la existencia de una catálisis eficiente con guanidina en sistemas amortiguados. Este tipo de catálisis se ve favorecida por la presencia de una mayor parte de disolvente orgánico con relación al agua.

Bibliografía

- [1] Bigley A. N., Raushel F. M. *Biochimica et Biophysica Acta*. 2013. Kirby A. J., Mora J. R., Nome F. *Biochimica et Biophysica Acta*. 2013. Kuo L. Y., Glazier S. K. *Inorg. Chem.* 2011. Khan M. A. S., Bandyopadhyay T., Ganguly B. J. *Mol. Graph. Mod.* 2012. Um I., Shin Y., Lee S., Yang K., Buncel E. J. *Org. Chem.* 2007. Chen S., Fang W., Himo F. *J. Phys. Chem. B. Letters*. 2007. Mora J. R., Kirby A. J., Nome F. J. *Org. Chem.* 2012.
- [2] Tamilselvi A. Muges G. *Chem. Eur. J.* 2010. López-Canut V., Ruiz-Pernía J. J., Castillo R., Moliner V., Tuñón I. *Chem. Eur. J.* 2012. Castro E. A., Ugarte D., Rojas M. F., Pavez P., Santos J. G. *Int. J. Chem. Kin.* 2011. Tsang J. S. W., Neverov A. A., Brown R. S. *Org. Biomol. Chem.* 2004. Wong K., Gao J. *Biochem.* 2007.
- [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.

EDUCACIÓN QUÍMICA(EDUQ)

PRÁCTICA: EXPOSICIÓN DE UNA ATMÓSFERA SIMULADA DE MARTE A LA ACCIÓN DE ONDAS DE CHOQUE INDUCIDAS POR PROCESOS ATMOSFÉRICOS ASOCIADOS A PLASMAS CALIENTES.

José de la Rosa Canales, Paola Molina Sevilla, 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.

Resumen.

Se diseñó 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 el objetivo es mostrar a los estudiantes la forma en la cual se somete una atmósfera simulada de Marte a plasmas inducidos por láser que imitan procesos atmosféricos como son los relámpagos y caída de bólidos. Los compuestos que se generaron fueron NO y NO₂ que se obtuvieron en muy baja concentración por lo que se tuvo que hacer uso del monitoreo de los iones 30 y 46. Es importante mencionar que este tipo de compuestos no fueron determinados por la misión Curiosity de la NASA en Marte, ya que probablemente bajo las condiciones que imperan en el planeta rojo terminen formando sales en el regolito. Al finalizar la práctica los estudiantes entregan un reporte y un cuestionario de 10 preguntas relacionadas con el trabajo experimental. Esta práctica fue diseñada con el apoyo del proyecto PAPIME PE103226.

Introducción.

En la actualidad Marte es muy distinto a como pudo haber sido en el pasado debido a la pérdida de su campo magnético que expone a la atmósfera marciana al viento solar y a una mayor cantidad de radiación. Otra posible explicación a la pérdida de la atmósfera marciana consiste en la deposición de componentes de la atmósfera en forma de minerales en la superficie de Marte, en forma de nitratos (NO₃⁻), sulfatos (SO₄²⁻) y carbonatos (CO₃²⁻). 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 (Lewis, 2003). 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 posó en la superficie del planeta rojo, se identificó el dióxido de carbono como el principal constituyente atmosférico CO₂ (96%), seguido por el argón Ar (1.9%) y el nitrógeno N₂ (1.9%) (Mahaffy *et al.*, 2013).

Los impactos de bólidos y las descargas eléctricas (tormenta de arena y atmosféricas) son fenómenos naturales en los cuales se producen plasmas calientes, los cuales al enfriarse emiten radiación y una onda de choque que se esparce en la atmósfera circundante. Dicho efecto puede ser imitado en el laboratorio por Plasmas Inducidos por láser (PIL), los cuales han mostrado que tienen una buena analogía con un relámpago natural debido a que su temperatura y densidad electrónica están muy próximas a los valores encontrados en estos (Burucki, 1985). Una ventaja de emplear PIL a diferencia de otro tipo de simulaciones con descargas eléctricas, es que no se utilizan electrodos metálicos que puedan contaminar o servir de catalizadores. En cuanto a la temperatura inicial del plasma tanto del relámpago natural como del PIL es comparable, cercana a 20000°K (Sobral, 2000).

Objetivo.

Diseñar una práctica de laboratorio para la materia de Búsqueda de Vida en Marte (ciencias espaciales) que se imparte en la Facultad de Ciencias de la Universidad Nacional Autónoma de México, en la cual los estudiantes aprendan a determinar cualitativamente posible compuestos que se generan al someterla a

fuentes de energía que imiten algunos procesos atmosféricos presentes en Marte, como son aquellos en los que se ven involucrados plasmas calientes (relámpagos e impactos de bólidos).

Adicionalmente la práctica consta de un cuestionario previo en el cual el estudiante aprende a resolver problemas de gases ideales, manejo de gases, tipos de plasmas, procesos atmosféricos en donde se generan plasmas calientes, etc., y finalmente entrega un reporte donde se incluye un cuestionario adicional del trabajo experimental realizado.

Procedimiento experimental.

La atmósfera simulada de Marte se preparó por medio de una mezcladora de gases marca Linde FM: a una composición de 96% Dióxido de Carbono (CO₂), 2% Argón (Ar) y 2% Nitrógeno (N₂). Es importante mencionar que la pureza de los gases es de grado 5.0. En la figura 1, es posible observar el dispositivo con el cual cuenta el laboratorio de Química de Plasmas y Estudios Planetarios para la preparación de atmosferas simuladas de planetas y/o satélites.

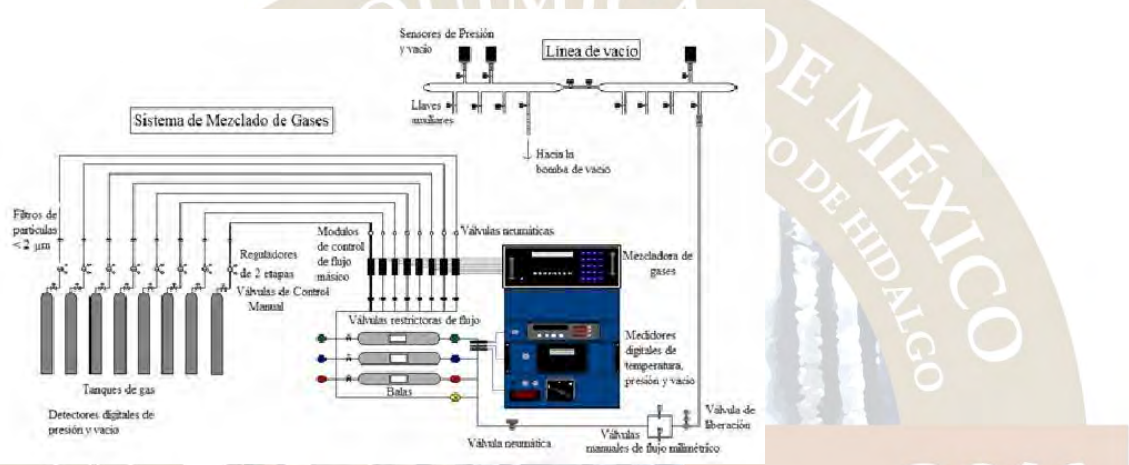


Figura 1. Esquema experimental para la preparación de una atmósfera simulada de Marte.

La atmósfera simulada es almacenada en cilindros metálicos de cuatro litros que llamamos bala a una presión de 70 psi, el llenado tarda en promedio 24 horas y la dejamos reposar por otras 24 horas. Posteriormente por medio de la línea de vacío evacuamos el reactor de vidrio pyrex que se muestra en la Figura 2, hasta alcanzar un vacío de 1×10^{-3} mbar y entonces se llenó con la atmósfera simulada a 1000 mbar. El reactor se colocó en una mesa óptica y se irradió por medio de un láser de Nd-YAG (neodimio-itrinio, aluminio, granate) marca Surelite II-10 Continuum por 30 min, como se observa en la figura 2. El haz del láser es enfocado al reactor por medio de un lente plano convexo que lo concentra en un punto focal donde al contacto con la atmósfera se genera un plasma caliente, el cual al enfriarse emite radiación y una onda de choque capaz de romper las moléculas circundantes generando nuevos compuestos, los cuales al ser volátiles y térmicamente estables son susceptibles de poder ser separados en un sistema acoplado de análisis, que consta de un cromatografo de gases (HP-5890) y un espectrometría de masas (5989B). Al terminar el análisis de la muestra se identifican los compuestos generados, al comparar los espectros obtenidos con los de una biblioteca electrónica de espectros llamada Wiley 138.

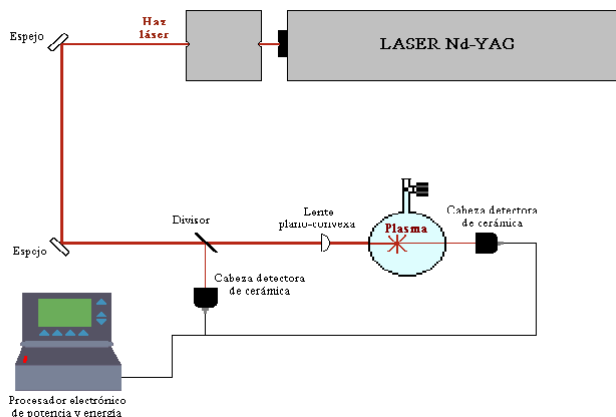
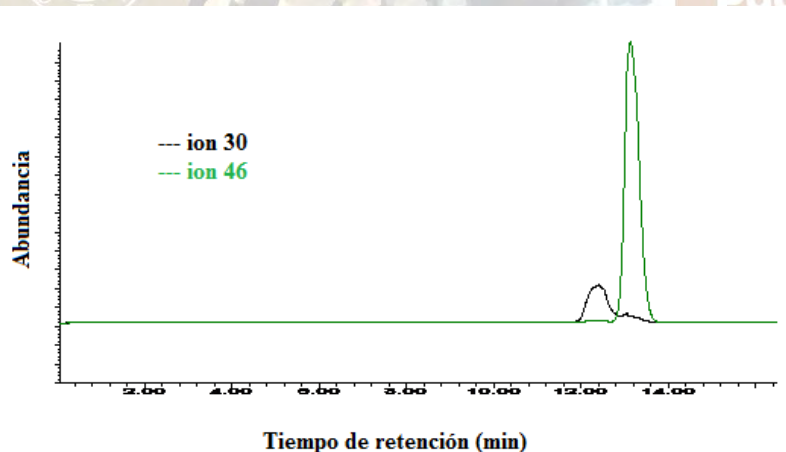


Figura 1. Esquema experimental para someter a la atmósfera simulada de Marte a plasmas inducidos por láser.

Resultados

La implementación de la práctica se ha llevado a cabo durante los semestres 2016-02 y 2017-01, con estudiantes de la carrera de Licenciatura de Ciencias de la Tierra (orientación ciencias espaciales) de la facultad de Ciencias de la Universidad Nacional Autónoma de México. Dichos estudiantes obtuvieron que los únicos compuestos que se generan por procesos atmosféricos asociados con plasmas inducidos por láser en una atmósfera simulada de Marte son Óxidos de Nitrógeno principalmente el nítrico (NO) y el nitroso (NO₂) y que para poderlos detectar es necesario trabajar con el espectrómetro de masas en modo de impacto electrónico a 70 eV y de forma SIM, siguiendo los fragmentos 30 y 46 que son los picos bases de los espectros del NO y NO₂, respectivamente. Observe la Figura 2.



Conclusiones.

La práctica cumplió con el objetivo de mostrar a los estudiantes la forma en la cual se prepara y somete una atmósfera simulada de Marte a plasmas inducidos por láser, también aprendieron el uso del espectrómetro de masas en modo de impacto electrónico y forma SCAN y SIM. Los compuestos que se generaron fueron NO y NO₂ que se obtuvieron en muy baja concentración por lo que se tuvo que hacer uso del monitoreo de los iones 30 y 46. Es importante mencionar que este tipo de compuestos no fueron determinados por la misión Curiosity de la NASA en Marte, ya que probablemente bajo las condiciones que imperan en el

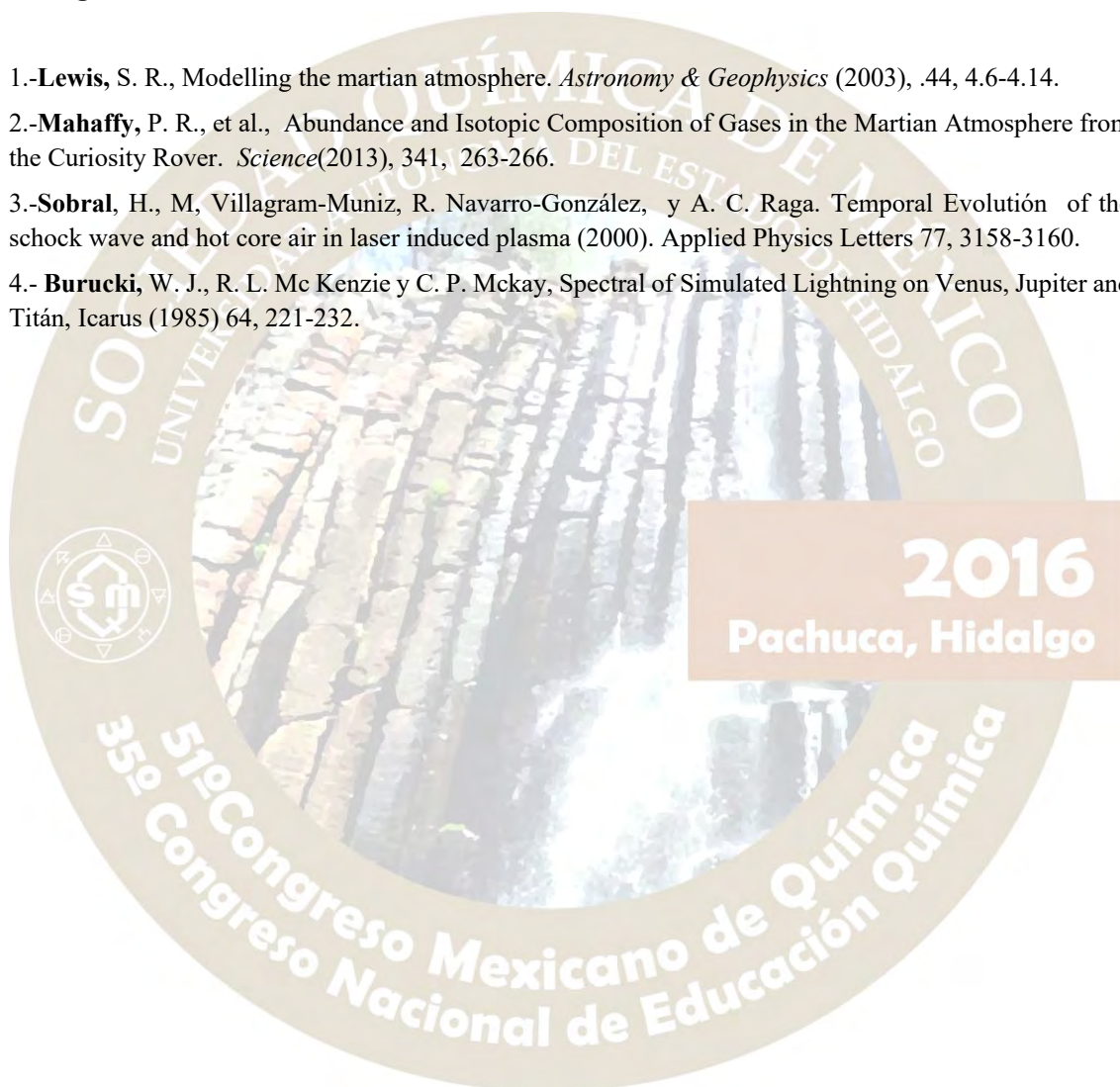
planeta rojo terminen formando sales en el regolito. Al finalizar la práctica los estudiantes entregan un reporte y un cuestionario de 10 preguntas relacionadas con el trabajo experimental.

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.

Bibliografía.

- 1.-Lewis, S. R., Modelling the martian atmosphere. *Astronomy & Geophysics* (2003), .44, 4.6-4.14.
- 2.-Mahaffy, P. R., et al., Abundance and Isotopic Composition of Gases in the Martian Atmosphere from the Curiosity Rover. *Science*(2013), 341, 263-266.
- 3.-Sobral, H., M, Villagram-Muniz, R. Navarro-González, y A. C. Raga. Temporal Evolución of the shock wave and hot core air in laser induced plasma (2000). *Applied Physics Letters* 77, 3158-3160.
- 4.- Burucki, W. J., R. L. Mc Kenzie y C. P. McKay, Spectral of Simulated Lightning on Venus, Jupiter and Titán, *Icarus* (1985) 64, 221-232.



Método simple para determinar la Constante Universal R.docx

Métodos simples para determinar la Constante Universal R

Ramiro Eugenio Domínguez Danache¹, Bertha Lilia Ameneiro Flores¹, Xóchitl Arévalo Mora¹,

¹Universidad Nacional Autónoma de México.

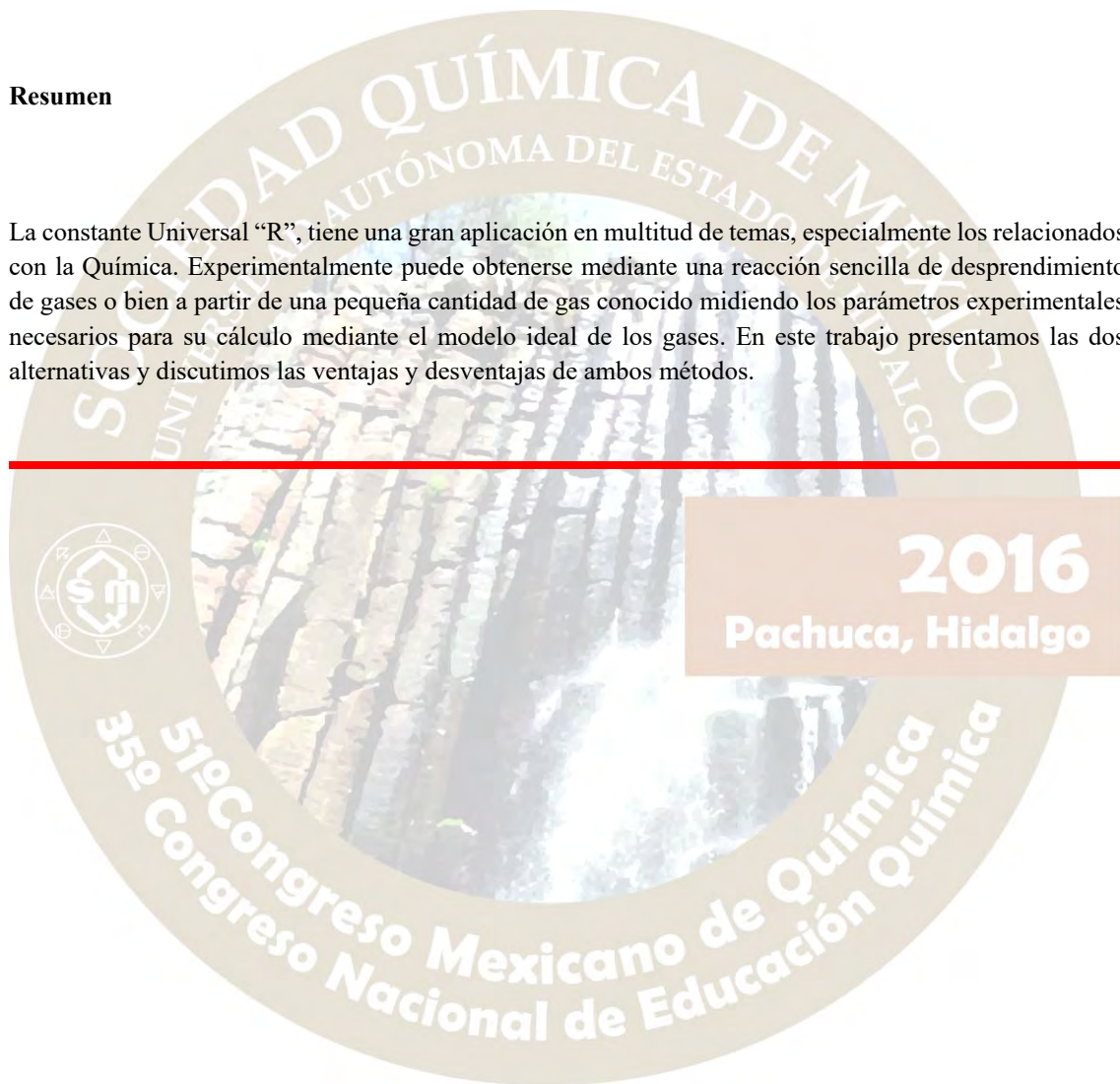
Facultad de Química, Departamento de Fisicoquímica

Cd. Universitaria, México D. F. 04510

danache@unam.mx, bliliameneyro@gmail.com, xochitl.arevalo@gmail.com

Resumen

La constante Universal “R”, tiene una gran aplicación en multitud de temas, especialmente los relacionados con la Química. Experimentalmente puede obtenerse mediante una reacción sencilla de desprendimiento de gases o bien a partir de una pequeña cantidad de gas conocido midiendo los parámetros experimentales necesarios para su cálculo mediante el modelo ideal de los gases. En este trabajo presentamos las dos alternativas y discutimos las ventajas y desventajas de ambos métodos.



MÉTODOS SIMPLES PARA DETERMINAR LA CONSTANTE UNIVERSAL R

Ramiro Eugenio Domínguez Danache¹, Bertha Lilia Ameneiro Flores¹, Xóchitl Arévalo Mora¹,

¹Universidad Nacional Autónoma de México.

Facultad de Química, Departamento de Fisicoquímica

Cd. Universitaria, México D. F. 04510

danache@unam.mx, bliliameneyro@gmail.com, xochitl.arevalo@gmail.com

Resumen

La constante Universal “R”, tiene una gran aplicación en multitud de temas, especialmente los relacionados con la Química. Experimentalmente puede obtenerse mediante una reacción sencilla de desprendimiento de gases o bien a partir de una pequeña cantidad de gas conocido midiendo los parámetros experimentales necesarios para su cálculo mediante el modelo ideal de los gases. En este trabajo presentamos las dos alternativas y discutimos las ventajas y desventajas de ambos métodos.

Introducción

La constante Universal “R”, tiene una gran aplicación en multitud de temas, especialmente los relacionados con la Química. Un valor tradicional que suele presentarse a los alumnos es el que se obtiene mediante un cálculo sencillo a partir de la ecuación del modelo ideal de los gases, apoyándose en el hecho de que un mol de cualquier gas ocupa un volumen de 22.4 L² en condiciones normales de temperatura y presión (0°C y una atmósfera de presión).³

$$R = \frac{PV}{nT} = \frac{(1 \text{ atm})(22.4 \text{ L})}{(1 \text{ mol})(273.15 \text{ K})} = 0.082 \frac{\text{atm L}}{\text{mol K}}$$

Los estudiantes utilizan este valor con mucha frecuencia y resultante muy formativo que experimentalmente obtengan la información necesaria para que ellos determinen el valor de la constante universal “R”.

Esto se puede hacer mediante varios métodos y aquí presentamos dos de ellos, el primero que involucra una reacción química y el segundo mediante una muestra de gas, ambos bajo condiciones de presión y temperatura medidas experimentalmente por los propios alumnos.

Exposición:

Método 1: Con reacción química

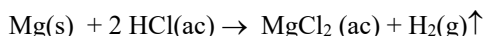
En este experimento se usa una técnica descrita por Ricci y Ditzler, usando un sistema de desprendimiento de gases constituido por un matraz kitasato con una jeringa insertada en su tapón de hule y conectado lateralmente con una manguera de látex a una bureta para medir el gas desprendido durante la reacción química. La bureta acoplada a un embudo nivelador para asegurarse que en todo momento la presión dentro del matraz es igual a la presión atmosférica local.

El gas desprendido puede ser oxígeno, nitrógeno, hidrógeno dependiendo de la disponibilidad de reactivos. El oxígeno puede ser generado por la descomposición catalítica del peróxido de hidrógeno, el nitrógeno

² Valor tradicional redondeado a 3 dígitos, un valor más aproximado es 22.414 L

³ De acuerdo con la IUPAC (GoldBook), las condiciones normales de presión corresponden a una atmósfera es decir 101325 Pa

por la reacción del ácido nitroso con ácido sulfámico, y el hidrógeno por la reacción de un metal con una solución de ácido clorhídrico de concentración conocida por ejemplo magnesio o zinc. Para el magnesio:



Conocido el peso de una pequeña tira de magnesio y su masa molar (Mg, 24.31 g/mol), se puede medir el **volumen de hidrógeno** desprendido al hacerlo reaccionar con una pequeña cantidad de solución de HCl. No es necesario que se agote el magnesio, basta con saber cuánto ha reaccionado si se le pesa posteriormente y por diferencia de pesos se obtiene lo que reaccionó. Con la masa molar se sabe cuántas moles de Mg han reaccionado y por estequiometría éstas corresponden al mismo **número de moles de hidrógeno** desprendido.

La presión a la que se mide el volumen desprendido corresponde a la presión barométrica local que se puede medir con un barómetro tradicional de mercurio, con un barómetro digital si se cuenta con él o en su defecto consultar a la estación de monitoreo ambiental local si está disponible (p.ej. vía internet). Deberá considerarse el efecto de la presión de vapor del agua a la temperatura de trabajo para hacer la corrección correspondiente restándola a la presión barométrica para tener sólo la **presión parcial del hidrógeno**.

En cuanto a la temperatura, esta corresponde a la del medio ambiente y deberá registrarse durante el experimento. Dado que la reacción es exotérmica, deberá esperarse a que la **temperatura del hidrógeno** se iguale a la del medio ambiente.

De esta manera se contará con la información completa para calcular la constante universal de los gases.

Esta experiencia suele hacerse en la Facultad de Química en el laboratorio de Termodinámica, en grupos de 15 a 20 alumnos y se comparte la información obtenida para hacer un análisis de las variables involucradas en el experimento, analizar la influencia de cada una de ellas sobre el posible resultado, y determinar las posibles fuentes de error para asegurar un resultado confiable, por supuesto dentro de los márgenes experimentales.

Pachuca, Hidalgo

Método 2: Con una muestra de gas

El siguiente método se basa en la medición del volumen de una muestra de gas bajo condiciones similares pero sin reacción química. La muestra de gas se obtiene de un encendedor de **gas butano** convencional conectado a una manguera de poliuretano; el gas se recibe en un probeta llena de agua invertida en un vaso de precipitados y el **volumen del gas** se mide por desplazamiento del agua. La **masa de gas** se determina por diferencia de pesadas del encendedor antes y después del experimento. La **temperatura del gas** se registra directamente del agua del vaso de precipitados.

Como en el experimento anterior, se debe determinar la presión barométrica y hacer la corrección restando la presión de vapor del agua a esa temperatura para determinar la **presión parcial del gas butano**, y se estará en condiciones de calcular la constante universal de los gases.

El experimento puede repetirse un mayor número de veces que el anterior en la misma sesión de laboratorio, con la ventaja de que el consumo de reactivos es sustancialmente menor, ya que con un encendedor se pueden realizar muchos más experimentos a un costo mínimo.

Material necesario

Experimento 1	Experimento 2
---------------	---------------

Matraz kitasato con tapón de hule, jeringa desechable de 5 mL, mangueras látex, tubo de bureta con tapón, pinzas y soporte para bureta, conexión de tubo de vidrio, embudo (nivelador). Termómetro, barómetro, balanza analítica	Vaso de precipitados de 500 mL, probeta graduada (25 o 50 mL), termómetro, barómetro, manguera delgada de poliuretano (1/8" x 1/16"). Encendedor de gas butano, balanza analítica
---	--

Conclusiones

Los dos métodos ilustran al alumno cómo determinar experimentalmente la constante R, y le permite tomar conciencia del cuidado que debe tenerse en la adquisición de datos experimentales que se traduzcan, al final, en buenos resultados.

El primer método requiere de un poco más de trabajo experimental tanto en la preparación, ejecución y consumo de reactivos y equipo, pero acercan más al alumno al enfoque químico.

El segundo método requiere menos recursos, es más fácil de preparar, consume menos reactivos, requiere menos equipo y permite realizar un mayor número de determinaciones en un tiempo menor.

Referencias

William B. Jensen, J. Chem. Educ., 2003, 80 (7), p 731

Kathleen Cornely, David B. Moss, J. Chem. Educ., 2001, 78 (9), p 1260

Thomas A. Leberman and Gwen Harms, J. Chem. Educ., 1988, 65 (9), p 811

Manual de prácticas de Termodinámica.

<http://depa.fquim.unam.mx/fisiquim/termo.htm> última consulta el 13 de junio de 2016

IUPAC Gold Book

<http://goldbook.iupac.org/N04211.html> última consulta el 13 de junio de 2016

2016
Pachuca, Hidalgo

EVALUACIÓN DE MAPAS CONCEPTUALES

Ma. Cristina Sánchez Martínez¹, Consuelo Moreno Bonett¹, Rebeca Córdova Moreno¹, Rodolfo Perea Cantero¹, Marcos Aguilar Venegas¹ y José Luis Sánchez Ríos¹. ¹Universidad Autónoma Metropolitana Xochimilco. Calzada del Hueso 1100. Col. Villa Quietud, Coyoacán. CP 06449. México, D. F. México. csanchez@correo.xoc.uam.mx.

Resumen

La evaluación de mapas conceptuales elaborados por alumnos universitarios es por medio de una rúbrica que integra aspectos cualitativos expresados a través de categorías y niveles de desempeño. La valoración cuantitativa sirve como un valor de referencia para reconocer el cambio o mejora de sucesivas reelaboraciones del mapa conceptual. Se recomienda la experiencia.

Introducción.- Con la finalidad de facilitar la discusión diaria de los temas en el aula e introducir la utilización de herramientas Web 2.0, se decidió la elaboración de mapas conceptuales utilizando el software C map Tools, en el que se pueden enlazar e indexar prácticamente todo tipo de archivos, con la posibilidad de añadir información contextual a cada uno de los conceptos o nodos del mapa. Cerrando el proceso con la evaluación de mapas.

Objetivo.- Evaluar por medio de una rúbrica los mapas conceptuales.

Desarrollo.- Para cada contenido académico, con la lectura correspondiente, se solicitó un mapa conceptual. Requisito necesario de participación. Las condiciones de elaboración fueron a partir del software, de libre acceso CmapTools con sus correspondientes instrucciones en el manual de usuario de Cmap Tools. Se dio a conocer la rúbrica de evaluación.

El proceso de la discusión en el aula se ordenó mediante el mapa conceptual.

Cuadro. 1. Rúbrica de evaluación para mapas conceptuales.

Nivel de desempeño	Desempeño sobresaliente (2.5)	Desempeño alto (2.0)	Desempeño medio (1.5)	Desempeño bajo (1.0)
Aspecto a evaluar				
Presentación del mapa	Cumple con las 5 características: 1.Formato formal o acordado. 2. Contiene los datos de identificación del alumno. 3. Contiene los datos de identificación de la fuente. 4. Es entregado en tiempo y forma. 5. No comete errores ortográficos.	Cumple con cuatro de las siguientes características: 1.Formato formal o acordado. 2. Contiene los datos de identificación del alumno. 3. Contiene los datos de identificación de la fuente. 4. Es entregado en tiempo y forma.	Cumple con tres de las siguientes características: 1.Formato formal o acordado. 2. Contiene los datos de identificación del alumno. 3. Contiene los datos de identificación de la fuente.	Cumple con dos de las siguientes características: 1.Formato formal o acordado. 2. Contiene los datos de identificación del alumno.
Uso de conceptos	Utiliza adecuadamente los conceptos.	Comete algunos errores en cuanto	Utiliza de forma inadecuada algunos términos	Utiliza de forma inadecuada algunos términos

2016
Pachuca, Hidalgo

		al empleo de hasta 2 conceptos	con un máximo de 3 conceptos	con un máximo de 4 conceptos
Relaciones entre conceptos	Las relaciones son claras, precisas y profundizan en el tema abordado.	Las relaciones son claras sin profundizar en el tema tratado.	Las relaciones están poco relacionadas al tema tratado	Las relaciones son confusas y no se profundiza en el tema tratado.
Comunicación de conceptos mediante el mapa	Comunicación clara, precisa, considera elementos vistos en el tema incluyendo al menos 3 ejemplos.	Comunicación clara, considera los conceptos abordados e incluye al menos 2 ejemplos.	Comunicación vaga y expresa su opinión personal sin abordar los conceptos del tema.	Comunicación confusa y no corresponde al tema abordado.
Presenta figuras y colores	Presenta cuando menos 3 figuras acordes al tema y color	Presenta cuando menos 2 figura adecuada al tema y color	Presenta cuando menos 1 figura adecuada al tema sin color	No presenta ni figuras ni color

Resultados y conclusiones.- El 95% del grupo presentó el mapa conceptual correspondiente al tema del día, aportando datos diversos a la discusión, enriqueciendo la información. La evaluación por medio de la rúbrica arrojó los siguientes porcentajes: 50% en los niveles de desempeño *alto* y *medio*, dando la oportunidad de corregir y agregar información y notas u observaciones hechas en clase sobre el tema. Expresaron buena aceptación por parte de los alumnos. Se recomienda ampliamente la estrategia.

Bibliografía

Domínguez-Marrufo, L. S. (2010) *Rúbrica y puntaje del mapa conceptual. Una propuesta para la evaluación de mapas conceptuales en la educación superior.* (tesis de maestría no publicada. México. Universidad Autónoma del Estado de Morelos.

Novak, J.D. y Gowin, D.B. *-Aprendiendo a Aprender.-*. Ediciones Martínez Roca, S.A., Barcelona, 1988.

Monagas, Oswaldo. *Mapas conceptuales como Herramienta Didáctica.* Universidad Nacional Abierta, Venezuela julio, 1998

PORTAFOLIOS COMO HERRAMIENTA DE AUTO-EVALUACIÓN

Ma. Cristina Sánchez Martínez¹, Consuelo Moreno Bonett¹, Rebeca Córdova Moreno¹, Rodolfo Perea Cantero¹, Marcos Aguilar Venegas¹ y José Luis Sánchez Ríos¹. ¹Universidad Autónoma Metropolitana Xochimilco. Calzada del Hueso 1100. Col. Villa Quietud, Coyoacán. CP 06449. México, D. F. México. csanchez@correo.xoc.uam.mx cmoreno@correo.xoc.uam.mx rcordova@correo.xoc.uam.mx

Resumen

Experiencia basada en el uso de portafolios como herramienta de evaluación en el módulo Procesos Celulares Fundamentales Trimestre I/16, con la intención de fomentar la actitud crítica y reflexiva de los estudiantes sobre su propio aprendizaje participando en el proceso de evaluación. El 75% del grupo cumplió con los criterios e indicadores de evaluación. Esta forma de trabajo ofrece la oportunidad de un mayor acercamiento a nuestro alumnado y con ello a la satisfacción de los estudiantes acerca de su aprendizaje.

Extenso

Introducción.- En la educación tradicional, generalmente el profesor evalúa sin la participación del alumno. La evaluación mediante el portafolio, en donde no se excluyen las pruebas objetivas (exámenes tradicionales) sino que se enriquece con productos elaborados por los alumnos y que reflejan los esfuerzos, avances y logros a lo largo del curso. En su conjunto posee un determinado valor pedagógico y evaluativo, esto es lo que lo distingue de la simple entrega sucesiva de trabajos para una determinada asignatura.

Objetivo.- Construir unos portafolios que valide la auto-evaluación

Desarrollo.- Indicaciones para recolectar las evidencias necesarias para estructurar la herramienta. De igual forma se dieron a conocer los criterios e indicadores de evaluación:

- Presentación: La identificación y localización clara y detallada de actividades y del autor.
- Redacción clara y comprensiva: Exigir un nivel de expresión escrita.
- Inclusión de información actual, diversa y seleccionada con criterio. Las fuentes son el fundamento de actividades, ideas y argumentos, son esenciales para la evaluación.
- Equilibrio entre la información aportada procedente de fuentes externas, del profesor y la propia. Se exige un nivel de creación propia donde se hagan patentes las ideas
- Organización e integración: La capacidad de organizar cada una de las actividades de forma en que quede claro para el profesor el proceso educativo seguido por el alumno.

Los trabajos a evaluar consistieron en reporte de actividades clasificadas como glosario (70 palabras/conceptos/ejemplos), mapas conceptuales (24 mapas conceptuales de los contenidos académicos), multimedia (15 páginas Web/plataformas/videos/películas), talleres (Biblioteca digital UAM) y periódico (lecto-escritura).

Resultados.- La totalidad de los estudiantes construyeron su portafolio y cumplieron con los trabajos a evaluar. El 75% cumplió cuando menos con 2-3 criterios e indicadores de evaluación.

Figura 1. Uno de los portafolios presentados por alumnos.



Figura 2. La autoevaluación. Presentación de evidencia física.



Figura 3. Evaluación de equipo.

Pachuca, Hidalgo

Autoevaluación y Evaluación de equipo

1.- Auto evaluación:
Para este rubro mi calificación es de "S" debido a que en los exámenes no obtuve calificación aprobatoria, aparte de ser muy baja, también que no tengo todas las noticas de periodico, me faltaron mapas las palabras de glosario estan completas, a las 3 secciones de bidi acudi de manera puntual, mis comentarios de los libros estuvieron en tiempo y forma, tube una exposicion del tema puentes de hidrogeno la cual no pude exponer de manera adecuada debido a las amenazas de bomba en la uam, me pido elaborar una recoleccion de presis del libro de "Genoma: La auto biografia de una especie en 22 capitulos. este trabajo lo lleve a cabo con mi compañero Israel.
Para el laboratorio las practicas tubieron exito, en este rubro menciono a nuestro compañero eduardo y el merece MB puesto que nos ayudo a realizar esta práctica .

2.-Para el proyecto llegue siempre puntual y colabore en cada una de las actividades programas por lo que en este apartado mi calificacion es "B"

Victor Manuel Peralta Ramirez Calificacion MB

Gabriela Barbosa Ramirez Calificacion B

Lizbeth Fernandez Cruz Calificacion B

Jaaziel Raza Flores

integrante	Victor	Lizbeth	Gabriela	Jaaziel
recoleccion de informacion	destaco por su gran conocimiento en el tema	Puntual, comprometido con el trabajo a investigar y buena para redactar.	ayudo con la recoleccion de la informacion y redactar el proyecto	Puntual a las citas cumplió con la informacion bibliografica y ayudo a redactar el proyecto
aplicacion de encuestas	ayudo de manera adecuada	ayudo aplicar y a la elaboracion de la misma y ayudo a la aplicacion.	ayudo aplicar las encuestas tambien a la elaboracion de esta	aplique encuestas tanto piloto y para muestra
Composta	fue quien dirigio la	recolecto su material organico para elaborar	recolecto su materia	recolecto mi materia

Figura 4. Aspecto general



Conclusiones.- Excelente herramienta, invita a la reflexión sobre el proceso educativo. Muy buena aceptación de los estudiantes, mostraron asombro por los avances logrados y por participar en el proceso de evaluación.

Bibliografía

- Agra, M. J., Gewerc, A. Y. Montero, M. L. (2003). *El portafolios como herramienta de análisis en experiencias de formación on line y presenciales*. Enseñanza, 21, 2003, 101-114.
- Dlenowski, V. (2005): *Desarrollo del portafolio para el aprendizaje y la evaluación*. Procesos y principios. Madrid: Narcea.
- Vygotsky, L. (1979). *El desarrollo de los procesos psicológicos superiores*. Barcelona: Crítica.

UNIVERSIDAD PACHUCA HIDALGO
2016
Pachuca, Hidalgo
51º Congreso Mexicano de Química
35º Congreso Nacional de Educación Química

ENSEÑANZA E INVESTIGACIÓN DE PRODUCTOS NATURALES: DEL SIGLO XX AL XXI

Bertha Lilia Ameneiro Flores, **Xóchitl Arévalo Mora**, Ramiro Domínguez Danache, Alfredo Ortega Hernández

Universidad Nacional Autónoma de México

bliliameneiro@gmail.com, xochitl.arevalo@gmail.com, danache@unam.mx, alfreortega@prodigy.net.mx

RESUMEN

Desde tiempos ancestrales se han investigado los productos naturales buscando el alivio de los males que aquejan a la humanidad. Al paso del tiempo se crearon los laboratorios y personal especializado en técnicas analíticas para la extracción y caracterización de los principios activos contenidos en las plantas, técnicas que se han ido modificando incorporando nuevas tecnologías. En este trabajo presentamos un breve relato sobre la evolución del trabajo de investigación de la Salvia divinorum desde la década de los 80's hasta las condiciones actuales.

En la actualidad basta con obtener un cristal analíticamente puro para obtener la información que lo caracterice para intentar desarrollar procedimientos para su síntesis.

EXPOSICIÓN

A mediados del siglo pasado, 1956-1963, quienes se dedicaban a la investigación de los productos naturales empezaban con la colecta del mismo en los lugares y épocas en que tales plantas estaban en flor, procedían a separar las distintas partes: flores, hojas, raíces, corteza, tallo, frutos, según las porciones que su uso ancestral ponderaba como remedios para tal o cual enfermedad.

Las diferentes partes se tendían al sol, resguardadas en lugares protegidos de los laboratorios para deshidratarlas. Posteriormente se molían y sometían a extracciones en columna iniciando con los solventes menos polares, generalmente hexano, incrementándose la polaridad del solvente de extracción conforme se agotaba el producto extraído en esa fracción. Se incrementaba la polaridad del solvente agregando porciones de solventes de polaridad creciente.

Cada porción extraída se guardaba en pequeños matraces Erlenmeyer, se etiquetaba convenientemente y se anotaban las observaciones, manuscritas, en unos cuadernos enormes, que para tal fin poseía cada investigador en formación, donde se detallaba además la fecha y hora de cada observación.

Cuando se observaba la aparición (maravillosa), de cristales, éstos se sometían a purificaciones mediante recristalizaciones sucesivas. Se iniciaba entonces la parte de identificación del compuesto cristalizado: temperatura de fusión, análisis cualitativo y cuantitativo, solubilidad, peso molecular, análisis espectroscópico: Ultravioleta e Infra-rojo; con esta información se procedía a buscar en la bibliografía para verificar si se trataba de un nuevo compuesto o ya era conocido.

Años más tarde se incorporó al estudio un equipo de Resonancia Magnética Nuclear y en la actualidad juega un papel preponderante el análisis por difracción de X.

En el Instituto de Química el Dr. Alfredo Ortega aisló, por vez primera en 1982, con los recursos existentes en ese entonces, un nuevo compuesto al que bautizó con el nombre de Salvinorina A, el primer agente psicotrópico, no alcaloide, agonista del receptor opioide kapa.

Dado que la variedad de salvias es amplísima (más de 500 especies), el interés en identificar los principios activos de las salvias también era enorme, en particular por la fama de una "chamana" mazateca Maria Sabina, la que sobre todo a mediados de marzo colectaba la "Ska pastora" para sus rituales y curaciones mágicas lo que atrajo el interés de algunos investigadores extranjeros que tampoco lograron sus objetivos.

Las primeras noticias registradas a nivel internacional del interés suscitado en diferentes ramas de la ciencia referentes a la ska pastora se remontan a 1938 cuando J.B. Johnson y un grupo de jóvenes antropólogos y biólogos visitaron Huautla de Jiménez, Oaxaca para entrevistar a Maria Sabina.

Jean B. Johnson murió en Africa durante la segunda guerra mundial pero su viuda Mrs. Irmgard Writlander Johnson, así como su padre Robert J. Weitlander quienes emigraron de Austria a México para

trabajar en el Museo Nacional de Antropología de México participaron en una de las ceremonias de María Sabina, conservaron unas hojas de la planta mismas que aportaron y permitieron la clasificación botánica realizada por Carl Epling y Carlos D. Jativa como miembros del Instituto Botánico de la Universidad de Harvard en Cambridge, Massachusetts quienes le dieron el nombre de: *Salvia divinorum*.

Posteriormente escribieron que el jugo de esta planta, (las hojas conservadas en alcohol), investigado en la Universidad de Basilea había sido infructuoso por lo que el problema de la planta mágica *ska Pastora* continuaba sin solución.

Continuaron con las investigaciones antropológicas (Reko 1945), quien no logró la identificación científica de la muestra vegetal (hojas) de la *ska pastora*, pero poco después Pompa & Pompa en 1966, al cabo de un arduo trabajo para convencer a Weitlander para que cambiara sus trabajos de ingeniería por los de botánica y antropología, dieron lugar a numerosas publicaciones antropológicas para el herbario de la UNAM así como colaboraciones con la Universidad de Harvard.

Un grave problema que se presenta con la *Salvia*, es su abundancia de variedades y la selectividad respecto a sus efectos psicotrópicos. No obstante esta abundancia, sólo la *Salvia Divinorum* presenta esta actividad. Desafortunadamente, la *Salvia Divinorum* “se esconde” ya que en la actualidad ha resultado muy difícil de coleccionar y se teme que su presencia se haya reducido al mínimo si no es que en su totalidad. De aquí la importancia de desarrollar los métodos tanto químicos como de modelado por computadora para su síntesis.

A casi un siglo de los primeros estudios dedicados a los principios activos contenidos en las distintas especies de *Salvias*, tratando de llegar a la joya de la corona: *Salvinorina A*, las investigaciones alrededor del tema y los avances tecnológicos han llegado a proponer la biogénesis computacional de diterpenos con posible actividad sobre receptores opioides, tal es el tema de una de las tesis doctorales más recientes llevadas a cabo en el Instituto de Química de la UNAM.

CONCLUSIONES

No obstante la incorporación de las nuevas técnicas analíticas y los recursos computacionales para la investigación y diseño de compuestos orgánicos, no ha sido posible sintetizar la *Salvinorina*. Queda pendiente mucho trabajo por hacer, que seguramente con el auxilio de los recursos computacionales, en un plazo quizás no muy largo, será posible diseñar el mecanismo de síntesis de este compuesto y su desarrollo en el ámbito de la Farmacología Bioquímica y en el campo del Diseño Molecular.

BIBLIOGRAFIA

- 1.- *Salvinorina*, a new trans-neoclerodane diterpene from *Salvia divinorum*, A. Ortega, R. Blount and P. Marchand, *J. Chem. Soc., Perkin Trans*, 2505-2508 (1982)
- 2.- *Salvia Divinorum*, *Quarterly Magazine* ISSN: 1543-1797, 2003
- 3.-“MECANISMOS DE REACCIÓN Y BIOGENESIS DE TERPENOS CON POSIBLE ACTIVIDAD SOBRE RECEPTORES OPIOIDES” TESIS DOCTORAL: M. en C. JAVIER ALEJANDRO POSADA SALGADO, Instituto De Química UNAM, 2016

USO DE UNA ANALOGÍA PARA FACILITAR LA CONVERSIÓN DE POTENCIALES A DIFERENTES ELECTRODOS DE REFERENCIA

Luz María Torres Rodríguez, Antonio Montes Rojas

Laboratorio de Electroquímica, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Autónoma de San Luis Potosí, Avenida Manuel Nava # 6, Zona Universitaria, C. P 7210. San Luis Potosí, S. L. P, México.
luzmaria@uaslp.mx

En este trabajo se propone la comparación de un potencial con un punto en una autopista, la distancia entre este punto y las diferentes ciudades (referencia) a las que lleva la autopista cambian, pero el punto al igual que el potencial permanece inamovible. Los alumnos están habituados a calcular fácilmente las distancias de un punto con respecto a varias ciudades, por lo que con esta analogía se facilita la conversión de potenciales entre diferentes electrodos de referencia.

1. Introducción

Uno de los puntos álgidos en la enseñanza de la electroquímica es el concepto de potencial absoluto y potencial relativo. El potencial absoluto es la diferencia de potencial en la interfase entre el conductor metálico y el conductor iónico, sin embargo es imposible medirlo experimentalmente por dos razones: (a) no se puede medir un potencial sin introducir una nueva interfase y (b) el potencial absoluto se compone de dos contribuciones el potencial superficial (ψ) y el potencial interno (χ) y este último no se puede medir. Es por esto que el potencial sólo se puede determinar con respecto a otro electrodo conocido como electrodo de referencia. El electrodo de referencia al que se reportan los potenciales estándar de muchos pares redox es el electrodo normal de hidrógeno, a cuyo potencial absoluto se le da un valor arbitrario de cero. Sin embargo, experimentalmente este electrodo es muy poco empleado en su lugar se utilizan otros electrodos más fáciles de operar como el de calomel, el de Ag/AgCl, el de sulfatos mercuriosos, etc. El valor reportado para un potencial dado, va a depender del electrodo de referencia empleado. La conversión de un valor de potencial de un electrodo de referencia a otro para muchos estudiantes e incluso profesionistas resulta confuso, por lo que existen páginas electrónicas que explican la conversión con el uso de una fórmula [1] o se hace la conversión automáticamente introduciendo el valor de potencial y el nombre de los electrodos entre los que se tiene que hacer la conversión [2]. También existen artículos en los que se establecen reglas sencillas para hacer la conversión [3,4]. Estos recursos permiten al alumno lograr realizar la conversión de manera correcta. Sin embargo, la metodología basada en seguir una fórmula, no permite que el estudiante entienda lo que está haciendo y que sea dependiente de estos recursos. En este trabajo se propone una metodología para enseñar la conversión de potenciales sin usar fórmulas, basadas en una analogía. La analogía se realiza entre un punto situado en una carretera y un valor de potencial. El punto se ubica señalando la distancia que tiene con una ciudad conocida, el valor de potencial se mide en función de un electrodo de referencia. La distancia entre ese punto y diferentes ciudades usadas para ubicarlo es distinto, al igual que el valor de un potencial cambia dependiendo de la referencia con la que se está midiendo.

2. Metodología

En una primera instancia se le presenta el alumno la lista de valores de potencial de diferentes electrodos de referencia medidos con respecto al electrodo normal de hidrógeno (ENH) (Figura 1A), se le explica que dichos valores fueron medidos en una celda en donde uno de los electrodos es el ENH y el otro es el electrodo de referencia, se colocan en posición tal que el electrodo de referencia evaluado ocurre la reducción. El potencial del ENH medido en esa celda con respecto a él mismo es cero, con respecto a Ag/AgCl/KCl (sat) es 0.197 V y así sucesivamente. Inmediatamente después se coloca un diagrama esquemático de la autopista México-Querétaro haciendo la aclaración de que está idealizada (Figura 1B), se explica que las distancias están medidas con respecto a la ciudad de México, la distancia de la Ciudad de México a la Ciudad de México son cero kilómetros, con respecto a Querétaro 250 Km y así sucesivamente. A continuación se procede a medir un punto con respecto a diferentes ciudades tomadas como referencia, como el ubicado en el recuadro que se encuentra a 300 Km referido a la ciudad de México. Este mismo punto, se encuentra a 50 Km con respecto a la ciudad de Querétaro. Tomando como referencia San Luis Potosí la distancia sería -100 Km, el signo negativo se asigna debido a que el punto se encuentra ubicado por debajo de la referencia. Una vez explicado esto, se enfatiza que aunque hay tres diferentes

valores para ubicar el punto 500 Km con respecto a la Ciudad de México, 50 Km con respecto a Querétaro y -100 Km a San Luis Potosí, el punto se ubica en una posición única. Después de que el alumno entiende la analogía se procede a trabajar con la conversión con los potenciales; por ejemplo se pide convertir 0.5 V vs ENH a (a) el electrodo de Ag/AgCl y al de Hg/Hg₂SO₄, K₂SO₄ (sat). El primer paso consiste en ubicar el punto en esta escala, éste se marca en rojo en la Figura 1A. El siguiente paso, consiste en obtener las diferencias de potencial entre este punto y las distintas referencias, el de Ag/AgCl se ubica a 0.197 V en esta escala, la diferencia entre ambos es 0.5 V - 0.197 V = 0.303 V, por lo tanto 0.5 V vs ENH equivalen a 0.303 V con respecto a Ag/AgCl. Ese mismo potencial referido al electrodo de Hg/Hg₂SO₄, K₂SO₄ (sat) es de -0.14 V debido a que la diferencia entre ambos valores es de (0.64 V - 0.5 V = 0.14 V), puesto que el valor está por debajo de la referencia el signo es negativo.

Cuando se tiene un potencial referido a un electrodo diferente al ENH como 0.1 V vs Hg/HgCl₂, KCl (0.1 M) (EC(0.1 M)). En una primera instancia se ubica el punto en la escala del ENH, el punto se ubica 0.1 V por encima de esta referencia (marcado en azul en la Figura 1B). Este punto en la escala del ENH es 0.4337 V, ya que es el valor entre este punto y el ENH (0.1 V + 0.3337 V).

3. Discusión y conclusión

Esta manera de enseñar a los alumnos la conversión de potenciales, se ha empleado a lo largo de dos años a grupos de aproximadamente 25 alumnos, observándose un mejor nivel de comprensión que empleando las fórmulas propuestas en la literatura [3-4].

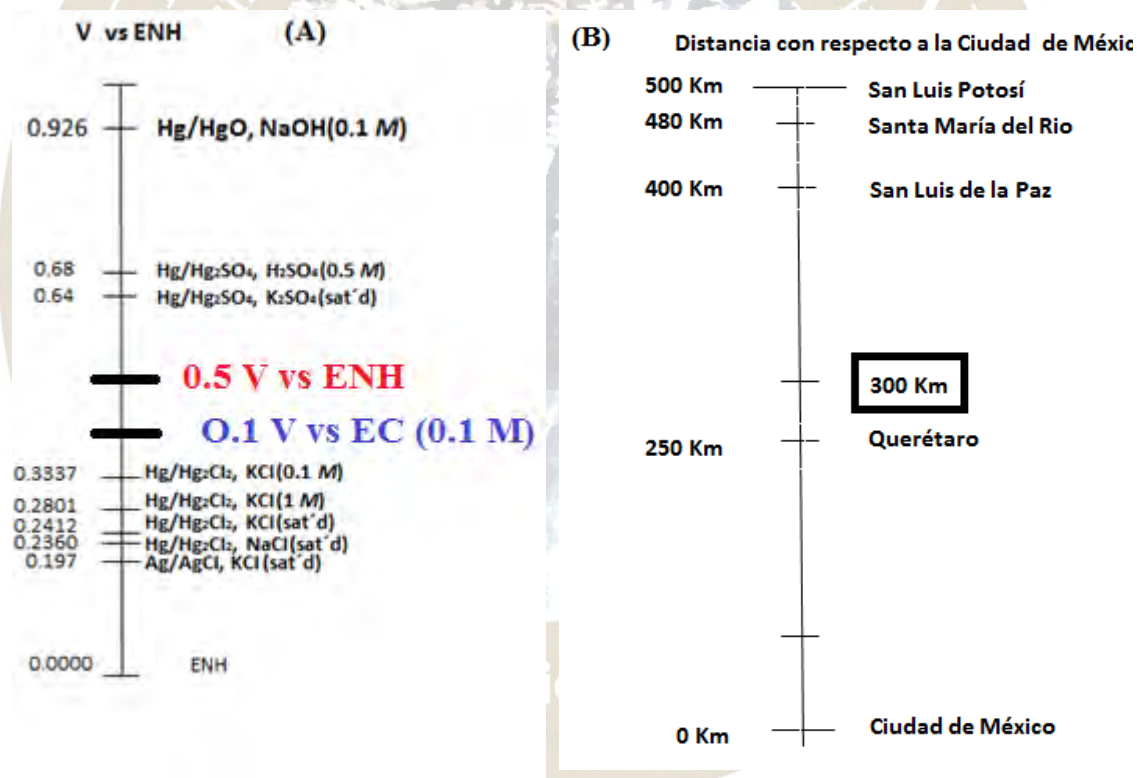


Figura 1. (A) Valores de potencial de los electrodos de referencia más comunes con respecto al ENH, (B) Escalas de distancias promedio entre diferentes ciudades en una autopista referidos a la Ciudad de México

Referencias

- 1.- <https://ubccheme.wordpress.com/2015/07/04/converting-potentials-between-different-reference-electrodes/>
- 2.- <http://www.consultsr.net/resources/ref/refpots3.htm>
- 3.- W.Y. Ng, Journal Chemical Education 65 (1988) 727.
- 4.- R.M. Park, M.C. Miller, Cathodic and anodic Protection (2009) 32

COMPREENSIÓN DE LA RELACIÓN ESTRUCTURA-PROPIEDAD DE ALGUNOS GRUPOS FUNCIONALES A TRAVÉS DEL DESARROLLO DE HABILIDADES DE PENSAMIENTO

Olguín González María del Rosario¹, Obaya Valdivia Adolfo E.²

¹ENCCH, UNAM, área de Ciencias Experimentales, Av. Aquiles Serdán no. 2060, Del. Azcapotzalco
mrolguing@gmail.com

²FES-Cuautitlán, UNAM

Se desarrolló una secuencia didáctica y el material correspondiente para identificar grupos funcionales y explicar la relación estructura-propiedad de los mismos a través de ejercicios de habilidades de pensamiento y la presencia de fuerzas intermoleculares para facilitar su comprensión. Se realizó el pilotaje del material didáctico y se realizan algunas sugerencias de modificación.

INTRODUCCIÓN

De acuerdo al grupo de Pensamiento Científico de la Escuela Nacional Colegio de Ciencias y Humanidades de la UNAM (2008), las dimensiones que se evalúan en la enseñanza de las habilidades del pensamiento científico son a) la naturaleza y b) los procesos de la ciencia, refiriéndose la primera a las características del trabajo considerado científico y las condiciones que hacen de la ciencia confiable y útil, diferente de otras actividades consideradas no del todo científicas; y la segunda a los procesos que la mente humana emplea para generar conocimientos nuevos como pueden ser los procesos descriptivos y los explicativos.

En este trabajo se presenta el material didáctico diseñado para favorecer la comprensión de la relación estructura-propiedad de algunos grupos funcionales haciendo énfasis en las dimensiones del pensamiento científico y en los diferentes niveles de representación de la materia (macroscópico, nanoscópico y simbólico).

EXPOSICIÓN

Las características de la naturaleza de la ciencia son las siguientes:

- El conocimiento científico es provisional, sujeto a cambio,
- Tiene bases empíricas, fundamentado y/o derivado de las observaciones del mundo natural.
- Subjetivo, dirigido por la teoría; es producto parcial de la inferencia, imaginación y creatividad humanas.
- La distinción entre las observaciones y las inferencias y relaciones entre las teorías y las leyes científicas.

Los procesos de la ciencia pueden agruparse en:

- Los procesos descriptivos. Los que se originan al observar materiales o fenómenos, se localizan regularidades o patrones de comportamiento, a partir de los cuales se hacen clasificaciones y se establecen generalizaciones. Si las generalizaciones se observan siempre, se formulan leyes.

Los hechos o datos pueden ser observados directamente, con los sentidos o indirectamente mediante aparatos. Las regularidades, los patrones de comportamiento son ya inferencias, tienen una mayor contribución de ideas mentales, de imaginación.

- Los procesos explicativos surgen cuando la mente humana pretende explicar las generalizaciones o las leyes observadas. Es entonces que se crean modelos y teorías para explicar y predecir lo observado. Los modelos y las teorías, tiene la finalidad de explicar y predecir. En su formulación existe una mayor contribución de ideas mental.

El material didáctico diseñado esta dividido en dos partes: la clasificación e identificación de grupos funcionales a través de la búsqueda de semejanzas y diferencias y la relación estructura-propiedad de los grupos funcionales a través de los modelos de fuerzas intermoleculares que permiten explicar las tendencias observadas, las cuales se describen a continuación:

El material diseñado para la primera sesión comenzó con reconocer el procedimiento de clasificación a través de un ejercicio con figuras geométricas en donde se observan sus semejanzas y diferencias para posteriormente agruparlos por sus características de forma, tamaño, contorno y relleno. Una vez que se

comprende cómo clasificar, se les proporciona dentro del material tres bloques con diferentes estructuras donde se pueden observar los siguientes compuestos: alcoholes, haluros y éteres, para el bloque A; ácidos carboxílicos, cetonas, aldehídos y amidas, para el bloque B y aminas para el bloque C, todas serán clasificadas por los alumnos. Una vez clasificados los compuestos se les presentan estructuras de sustancias conocidas donde deben identificar los grupos funcionales presentes. La evaluación formativa de esta sesión consta de una serie de compuestos orgánicos en los cuales se debe identificar el grupo funcional para buscarlo en una sopa de letras. Para reforzar lo aprendido se les entrega una estructura con varios grupos funcionales para su identificación y se les asigna una investigación documental acerca de las diferentes fuerzas intermoleculares (fuerzas dipolo-dipolo, fuerzas de London y puente de Hidrógeno).

En la segunda sesión se revisa de forma grupal la investigación documental para homogeneizar la información y posteriormente en el material diseñado se revisan datos acerca de los puntos de ebullición de diferentes compuestos como son alcanos, alcoholes, aldehídos, cetonas y ácidos carboxílicos, desde 1 a 5 carbonos en su cadena, haciendo énfasis en sus estructuras y las fuerzas intermoleculares que intervienen para que los valores sean tan diferentes. Comprendido esto se pide que organicen en orden creciente de punto de ebullición cinco compuestos (2,3-dimetilbutano, pentan-1-ol, neopentano, hexano, 2-metilbutan-2-ol) explicando las razones para esta organización.

La siguiente actividad es analizar cuatro imágenes de mezclas (a: red cristalina más agua, b: fuerzas iónicas intensas más disolvente no polar, c: sólido no polar más disolvente no polar y d: sólido no polar más agua) y explicar por qué el aceite no es soluble en agua pero si es soluble en gasolina utilizando conceptos como fuerzas intermoleculares, polaridad y área superficial.

Se aplicó una evaluación formativa con cuatro preguntas de opción y una pregunta abierta, todas las respuestas deben ser argumentadas para evaluar el aprendizaje adquirido. Los resultados se describen a continuación.

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Los resultados obtenidos con el material diseñado son los siguientes:

Con respecto a la identificación de los grupos funcionales el 26% busca las palabras en la sopa de letras y no lo relacionan con las estructuras, el 74% si buscan el grupo funcional a partir de las estructuras presente aunque una minoría confunde la cetona con el aldehído.

Con respecto a la primera pregunta de la evaluación formativa, en el inciso a) 68% seleccionan correctamente la segunda molécula y argumentan que la extensión de la cadena y la superficie de contacto incrementan el punto de ebullición; en el inciso b) el 95% selecciona correctamente la segunda molécula y argumenta que la posible formación de un Puente de Hidrógeno incrementa su punto de ebullición.

Para la segunda pregunta el 53% respondió correctamente el primer inciso aunque solo el 37% argumentó que la formación de un puente de Hidrógeno con el Nitrógeno favorecería su solubilidad en agua, para el inciso b) el 63% señaló correctamente la primera molécula y argumentó que la formación de un Puente de Hidrógeno y el tamaño de la cadena son los factores que favorecen la solubilidad en agua.

Para la tercera pregunta el 58% argumenta utilizando alguno de los siguientes términos como Puente de Hidrógeno, superficie de contacto, diferencias entre cadenas lineal y ramificada y fuerzas de London para explicar la diferencia de los puntos de ebullición entre la trimetilamina y la n-propilamina.

MATERIALES Y MÉTODOS

Se desarrolló una secuencia didáctica para revisar el tema de identificación de grupos funcionales y la relación estructura-propiedad de los mismos, utilizando como modelo los propuestos por Díaz Barriga (2013) y Obaya (2007) y se diseñó el material didáctico “Aprendiendo a clasificar” y “Las fuerzas que nos unen” para trabajar con los alumnos.

Dicho material fue piloteado con un grupo de 19 alumnos, del programa de apoyo al egreso (PAE) de la Escuela Nacional Colegio de Ciencias y Humanidades.

CONCLUSIONES

Una vez analizadas las respuestas de los alumnos se hacen las siguientes sugerencias:

- Para hacer más confiable la evaluación sobre identificación de grupos funcionales se debe cambiar la sopa de letras por una relación de columnas, con esto se deja de lado la especulación sobre si relacionaron la estructura con el grupo funcional o solo buscaron palabras conocidas.
- En los cursos ordinarios se explica que el incremento de número de carbonos incrementa el punto de ebullición sin hacer referencia a isómeros con diferente punto de ebullición, de modo que se debe hacer énfasis en que dentro de una misma molécula pueden existir diferentes fuerzas de atracción ya sea de London o puentes de Hidrógeno ya que a los alumnos les es más fácil identificar el segundo y asumir que el otro no está presente.
- Si bien el desarrollo de habilidades de pensamiento es algo que lleva tiempo, es importante diseñar estrategias que lo favorezcan así como establecer claramente las diferencias entre las descripciones nanoscópicas y las macroscópicas.

BIBLIOGRAFÍA

- Día-Barriga, A., (2013). Guía para la elaboración de una secuencia didáctica, Comunidad de Conocimiento UNAM. Recuperado de http://www.setse.org.mx/ReformaEducativa/Rumbo%20a%20la%20Primera%20Evaluaci%C3%B3n/Factores%20de%20Evaluaci%C3%B3n/Pr%C3%A1ctica%20Profesional/Gu%C3%ADa-secuencias-didacticas_Angel%20D%C3%ADaz.pdf
- Hernández S y Lira G. (2008), “Estructura Conceptual del Pensamiento Científico. Una propuesta pedagógica”. Docencia, Año VIII No. 25, Agosto 2008. Educap, Perú.
- Obaya, A. y Ponce, R., (2007). La secuencia didáctica como herramienta del proceso enseñanza aprendizaje en el área de Químico Biológicas, ContactoS, **63**, 19-25
- Torres, H. et. al. (2005). Fuerzas intermoleculares y propiedades físicas de compuestos orgánicos: una estrategia didáctica, Educación Química, **16** (X), 129-136

2016
Pachuca, Hidalgo

51º Congreso Mexicano de Química
35º Congreso Nacional de Educación Química

DESARROLLO DE HABILIDADES DE PENSAMIENTO CIENTÍFICO A TRAVÉS DE LA ENSEÑANZA DE LAS PROPIEDADES PERIÓDICAS DE LOS ELEMENTOS QUÍMICOS.

Hernández Sanabria Ana María¹, Obaya Valdivia Adolfo E.²

¹ENCCH, UNAM, Área de Ciencias Experimentales, Av. Aquiles Serdán no. 2060, Del. Azcapotzalco
profrasanabria@gmail.com

²FES-Cuautitlán, UNAM

El presente trabajo muestra el diseño y aplicación de una estrategia didáctica que promueve el desarrollo de habilidades de pensamiento científico y crítico, la cual pretende que el alumno se involucre en el uso de los procedimientos de la ciencia, así como la argumentación y la comunicación reflexiva, mediante la temática de propiedades periódicas.

INTRODUCCIÓN

Uno de los pilares del modelo educativo la Escuela Nacional Colegio de Ciencias y Humanidades de la UNAM, es el “Aprender a Aprender” y aquí cabe el “Aprender a pensar” mediante actividades en el aula que promuevan el desarrollo de habilidades como argumentar y analizar información mediante un razonamiento lógico, con el fin de favorecer el desarrollo del pensamiento crítico, además de fomentar la autonomía en los jóvenes estudiantes.

De acuerdo a Olivares y Heredia (2012) la educación postmoderna requiere una serie de transformaciones en el proceso enseñanza-aprendizaje, con técnicas didácticas que permitan a los jóvenes estudiantes desarrollar competencias que les ayuden a tomar decisiones adecuadas sobre qué aprender y qué aplicar a lo largo de su vida personal y profesional.

Es por esto, que la enseñanza de las propiedades periódicas de los elementos, en particular para este trabajo el radio atómico, la energía de ionización y la electronegatividad, se convierten en una importante oportunidad para conquistar la motivación de los estudiantes frente al estudio de la química, ya que la tabla periódica es un instrumento versátil, que permite implementar diferentes estrategias y metodologías que faciliten su aprendizaje.

EXPOSICIÓN

La OCDE define la cultura científica como el desarrollo de la comprensión general de conceptos importantes y al mismo tiempo del desarrollo de estructuras explicativas de la ciencia, de los métodos por los cuales la ciencia deriva evidencias para soportar afirmaciones y de sus fortalezas y debilidades en el mundo real. En este sentido, la OCDE, da mayor prioridad al uso del conocimiento científico para sacar conclusiones de las observaciones que para recoger evidencia por sí mismo. La habilidad para relacionar las observaciones con las afirmaciones y conclusiones es lo que los ciudadanos necesitan para hacer juicios sobre aspectos de su vida que son influidos por la ciencia. Pero lo más importante es que un individuo necesita relacionar la evidencia con las conclusiones basadas en ella y usar esta evidencia a favor o en contra de acciones que afecten positivamente o negativamente su vida personal, social y global.

En este sentido, las habilidades de pensamiento científico se vuelven fundamentales para el quehacer docente, ya que estas favorecen: a) planteamiento de problemas, b) observación, c) establecimiento de hipótesis, d) búsqueda de regularidades, e) inferencias, f) interpretación y análisis de resultados, g) establecimiento de generalidades, leyes, etc. Es importante señalar que las habilidades de pensamiento científico no obedecen a una metodología o a una secuencia de pasos definidos que los alumnos deban desarrollar, como en el caso del método científico. Al contrario cualquiera de estas habilidades puede ser abordada de forma independiente a las restantes y en situaciones integradas o no sino que dependerá del contenido disciplinario.

Es por eso que esta estrategia didáctica dividida en tres fases, esta basada en el desarrollo de habilidades científicas teniendo como pretexto la temática de propiedades periódicas. En la primera parte del trabajo se les plantea a los alumnos el siguiente problema: ¿Cómo explicas que un avión NO esté fabricado de hierro o de potasio a partir de la información que proporciona la tabla periódica? ante este planteamiento

se realiza una discusión grupal y se plantea que se tiene que dar respuesta en forma argumentada científicamente y tomando como base las propiedades de la tabla periódica.

Posteriormente a partir de una pequeña lectura de la tabla periódica, los alumnos contestaron algunos planteamientos como: el estado de agregación que tiene la mayoría de los elementos, identificaron los elementos que son gases en condiciones ambientales, los que son líquidos, etc. con la finalidad de que a partir de la observación, establecieran patrones de comportamiento de la tabla periódica, adicionalmente y con ayuda de la tabla periódica como un instrumento que proporciona información realizaron un ejercicio en el que tuvieron que identificar: símbolo, grupo, familia, número atómico, periodos, etc. de algunos elementos químicos. Como complemento y cierre de fase se les solicita ver el video de tabla periódica de la colección del “mundo de la química” y contestar un instrumento, además de investigar en qué consisten las propiedades periódicas.

En una segunda fase se realizó una discusión grupal con la intención de aclarar el significado de las propiedades periódicas, y posteriormente a partir de diferentes ejercicios encontraron las tendencias de las propiedades periódicas: radio atómico, electronegatividad y energía de ionización. Para el radio iónico observaron la variación de los radios en los elementos de un grupo vs Z y en los elementos de un período vs Z y en cada caso identificaron la tendencia de variación. Para la electronegatividad también observaron los valores en una tabla periódica, en donde identificaron las tendencias de variación en grupos y en periodos vs Z y las señalaron con flechas; indicaron los elementos más y menos electronegativos y lo relacionaron con la actividad metálica. Por último se analizaron los valores de energía de ionización para elementos de distintos grupos y se les solicitó que argumentaran porque eran tan diferentes en un mismo grupo, además de que establecieran la tendencia y una generalización de los datos para los metales y no metales, con el fin de que indiquen que los metales tienden a tener una energía de ionización baja comparada con los no metales, etc. Para continuar con la secuencia se les solicitó a los alumnos que investigarán propiedades físicas macroscópicas y comportamiento químico de metales y no metales como la conductividad eléctrica, puntos de fusión y ebullición, estados de agregación, solubilidad, etc.

En una tercera fase se realizó una discusión grupal sobre las propiedades químicas de los metales (estabilidad-reactividad) y posteriormente realizaron una actividad experimental para establecer el orden de reactividad de algunos metales (sodio, potasio, hierro, cobre y aluminio) y comprendieran la relación entre la actividad metálica con la electronegatividad, el radio atómico y la energía de ionización.

Con esta información se volvió al planteamiento inicial del problema ¿Cómo explicas que un avión NO esté fabricado de hierro o de potasio a partir de la información que proporciona la tabla periódica? para contestar se les solicitó que realizarán una discusión por equipos en la cual tuvieron que argumentar y comunicar con sus compañeros mediante una mesa de debate moderada por el profesor, con el objetivo de escuchar sus ideas y poner en práctica la comunicación reflexiva.

Por último se realizó una evaluación formativa con el objetivo de evaluar los aprendizajes esperados. A continuación se describen los resultados.

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

De acuerdo a la evaluación formativa, los alumnos lograron reconocer la tabla periódica como un instrumento que proporciona información sobre los elementos químicos para considerar o no aplicaciones de ellos en la vida cotidiana.

De acuerdo al instrumento de salida el 92% de los alumnos lograron identificar al elemento más electronegativo de la tabla periódica.

El 85 % de los alumnos lograron identificar las tendencias de variación propiedades periódicas como: el radio atómico, electronegatividad y energía de ionización.

Se observa que hay mayor dificultad en la conceptualización de la energía de ionización.

Los alumnos lograron establecer y reconocer la escala de reactividad de metales.

El 90% de los alumnos comprendieron la relación entre las propiedades periódicas y la reactividad metálica.

El 80% de los alumnos comprendieron la relación entre las propiedades periódicas con el uso de algunos metales en la vida cotidiana.

MATERIALES Y MÉTODOS

Se realizó una estrategia para revisar el tema de propiedades periódicas, basada en el desarrollo de habilidades científicas y en la evaluación formativa, empleando los modelos propuestos por Díaz Barriga (2013) y Obaya (2007).

La estrategia didáctica se piloteo con un grupo de 24 alumnos de primer semestre de Química, de la Escuela Nacional Colegio de Ciencias y Humanidades

CONCLUSIONES

Es muy satisfactorio señalar que la aplicación de la estrategia permitió a los alumnos manejar conceptos que tradicionalmente se les dificultan y relacionarlos con su vida cotidiana.

La aplicación de la estrategia de los ejercicios de tabla periódica y el de identificación de tendencias periódicas para encontrar relaciones de comportamiento permite desarrollo de habilidades de pensamiento.

Es importante realizar ejercicios de reforzamiento para aumentar el porcentaje de alumnos que logren la comprensión en la energía de ionización.

Es necesario insistir en ejercicios de autoevaluación en los que los alumnos reconozcan sus avances y se hagan conscientes de sus carencias y aciertos en el aprendizaje.

BIBLIOGRAFÍA

Lewis, Michael y Waller, Guy. 1995. *Química Razonada*. México. Editorial Trillas, S. A. de C. V. Primera edición. 429 p.

Olivares, Silvia y Heredia, Yolanda (2012), "Desarrollo del pensamiento crítico en ambientes de aprendizaje basado en problemas en estudiantes de educación superior", *Revista Mexicana de Investigación Educativa*, XXVII, núm. 54, pp.759-778.

Mosqueira R., Salvador. 1996. *Química. Conceptos y Problemas*. LIMUSA.

Día-Barriga, A., (2013). Guía para la elaboración de una secuencia didáctica, Comunidad de Conocimiento UNAM. Recuperado de http://www.setse.org.mx/ReformaEducativa/Rumbo%20a%20la%20Primera%20Evaluaci%C3%B3n/Factores%20de%20Evaluaci%C3%B3n/Pr%C3%A1ctica%20Profesional/Gu%C3%ADa-secuencias-didacticas_Angel%20D%C3%ADaz.pdf

Parra, I. (2013). Desarrollo de habilidades del pensamiento crítico y su incidencia en la fluidez verbal en los estudiantes de la facultad de filosofía de la universidad de guayaquil, propuesta: guía de estrategias. (tesis de maestría). Universidad de Guayaquil, Ecuador. [fecha de consulta 28 de marzo de 2016]. Disponible en:

<http://repositorio.ug.edu.ec/bitstream/redug/2035/1/TESIS%20MAESTRIA%20DEFINITIVA%20ULTIMA.pdf>

Obaya, A. y Ponce, R., (2007). La secuencia didáctica como herramienta del proceso enseñanza aprendizaje en el área de Químico Biológicas, *ContactoS*, 63, 19-25

Proyecto PISA. La medida de los conocimientos y destrezas de los alumnos: un nuevo marco de evaluación / OCDE. — Madrid : Ministerio de Educación, Cultura y Deporte, INCE, 2000. 129 p. Recuperado de <https://www.oecd.org/edu/school/programmeforinternationalstudentassessmentpisa/33694020.pdf>

H 2,2																	He
Li 1,0	Be 1,6											B 2,0	C 2,6	N 3,0	O 3,4	F 4,0	Ne
Na 0,9	Mg 1,3											Al 1,6	Si 1,9	P 2,2	S 2,6	Cl 3,2	Ar
K 0,8	Ca 1,0	Sc 1,4	Ti 1,5	V 1,6	Cr 1,7	Mn 1,6	Fe 1,8	Co 1,9	Ni 1,9	Cu 1,9	Zn 1,7	Ga 1,8	Ge 2,0	As 2,2	Se 2,6	Br 3,0	Kr 3,0
Rb 0,8	Sr 1,0	Y 1,2	Zr 1,3	Nb 1,6	Mo 2,2	Tc 1,9	Ru 2,2	Rh 2,3	Pd 2,2	Ag 1,9	Cd 1,7	In 1,8	Sn 1,8	Sb 2,1	Te 2,1	I 2,7	Xe 2,6
Cs 0,8	Ba 0,9	La 1,1	Hf 1,3	Ta 1,5	W 2,4	Re 1,9	Os 2,2	Ir 2,2	Pt 2,3	Au 2,5	Hg 2,0	Tl 1,6	Pb 2,3	Bi 2,0	Po 2,0	At 2,2	Rn 2,2
Fr 0,7	Ra 0,9	Ac 1,1															

III. Energía de ionización.

Átomo	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
₁ H	1312									
₂ He	2373	5248								
₃ Li	520	7300	11 808							
₄ Be	899	1757	14 850	20 992						
₅ B	801	2430	3660	25 000	32 800					
₆ C	1086	2350	4620	6220	38 000	47 232				
₇ N	1400	2860	4580	7500	9400	53 000	64 400			
₈ O	1314	3390	5300	7470	11 000	13 000	71 300	84 000		
₉ F	1680	3370	6050	8400	11 000	15 200	17 900	92 000	106 000	
₁₀ Ne	2080	3950	6120	9370	12 200	15 000	20 000	23 100	115 000	131 000
₁₁ Na	496	4560	6900	9540	13 400	16 600	20 100	25 500	28 900	141 000
₁₂ Mg	738	1450	7730	10 500	13 600	18 000	21 700	25 700	31 600	35 500
₁₃ Al	578	1820	2750	11 600	14 800	18 400	23 300	27 500	31 900	38 500
₁₄ Si	786	1580	3230	4360	16 000	20 000	23 800	29 200	33 900	38 700
₁₅ P	1012	1904	2910	4960	6240	21 000	25 400	29 900	35 900	40 960
₁₆ S	1000	2250	3360	4660	6990	8500	27 100	31 700	36 600	48 100
₁₇ Cl	1251	2297	3820	5160	6540	9300	11 000	33 600	38 600	43 960
₁₈ Ar	1521	2666	3900	5770	7240	8800	12 000	13 800	40 800	46 200
₁₉ K	419	3052	4410	5900	8000	9600	11 300	14 900	17 000	48 600
₂₀ Ca	590	1145	4900	6500	8100	11 000	12 300	14 200	18 200	20 380

ESTUDIO POTENCIOMÉTRICO DE ÁCIDO ACETIL SALICÍLICO: CINÉTICA DE HIDRÓLISIS BÁSICA

Guadalupe Iveth Vargas-Rodríguez*¹, Adolfo Obaya¹, Juan José Mendoza Flores¹, René Miranda¹, Raquel Gómez-Pliego², Yolanda Marina Vargas-Rodríguez¹. ¹Departamento de Ciencias Químicas. ²Departamento de Ciencias Biológicas. Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán-Universidad Nacional Autónoma de México, Campo No. 1. Av. 1 de mayo, Sta. María Las Torres, Cuautitlán Izcalli, Estado de México, México. C.P. 54740. México. *ficodos_1304@hotmail.com.

Resumen

El ácido acetilsalicílico (AAS) es un éster que se hidroliza en medio ácido o básico. La hidrólisis del AAS es un experimento tradicional para el estudio del tema de Cinética Química en el área de Físicoquímica Farmacéutica. El avance de reacción se sigue preferentemente por HPLC, espectrofotometría UV o visible. Estas técnicas requieren equipos costosos y/o sustancias auxiliares. En este trabajo, se presenta la cinética de hidrólisis básica del AAS a través de mediciones de pH.

Introducción

El AAS ha sido ampliamente utilizado para la enseñanza y aprendizaje de diversos conceptos de química (Brown, 1973) (Borer, 2000) (James-Molina, 2002). El AAS es un fármaco que debido a su estructura química presenta reacciones de hidrólisis en medios acuosos (Esquema 1). En el ámbito de tecnología farmacéutica estas reacciones de degradación no son deseables porque la vida de anaquel se reduce.

Muchos estudios cinéticos establecen la dependencia de la constante de rapidez con el pH, la concentración de solución amortiguadora, fuerza iónica y relación de disolventes (Sturtevant, 1942) (Fersht, 1967). La hidrólisis de AAS en medio ácido es muy lenta, es por ello que en tracto digestivo no se hidroliza. La hidrólisis ocurre de forma parcial a ácido salicílico durante el primer paso a través del hígado y se distribuye ampliamente por todos los tejidos del organismo. A valores de pH superiores a 9 la hidrólisis del AAS es más rápida y puede seguirse en el laboratorio.

La hidrólisis de AAS ha sido utilizada para ilustrar el estudio de la cinética química en los programas de Físicoquímica farmacéutica haciéndolo más interesante para los estudiantes. El avance de reacción se sigue preferentemente por espectrofotometría UV o visible. Estas técnicas requieren equipos costosos y/o sustancias auxiliares (Borer, 2000) (Martínez, 2004). Es importante mencionar, que en los laboratorios de Físicoquímica de la FES Cuautitlán UNAM, se diseñan y/o adaptan prácticas de laboratorio considerando los principios de la química verde (Anastas, 1998). En particular se considera el principio número 5 que propone la eliminación de sustancias auxiliares en los experimentos de laboratorio (Obaya, 2011). En este trabajo se presenta el experimento de cinética de hidrólisis básica de AAS seguida por mediciones potenciométricas (pH), el análisis de la ecuación cinética para la reacción (ec.1), así como el efecto de la temperatura en la rapidez, además se presenta el cálculo de los parámetros cinéticos y termodinámicos de activación.

$$r = -\frac{d[ASNa]}{dt} = -\frac{d[OH^-]}{dt} = \frac{d[SNa]}{dt} = \frac{[CH_3COONa]}{dt} = k[ASNa]^m[OH^-]^n = k[OH^-]^n \quad ec.1$$

Materiales y métodos

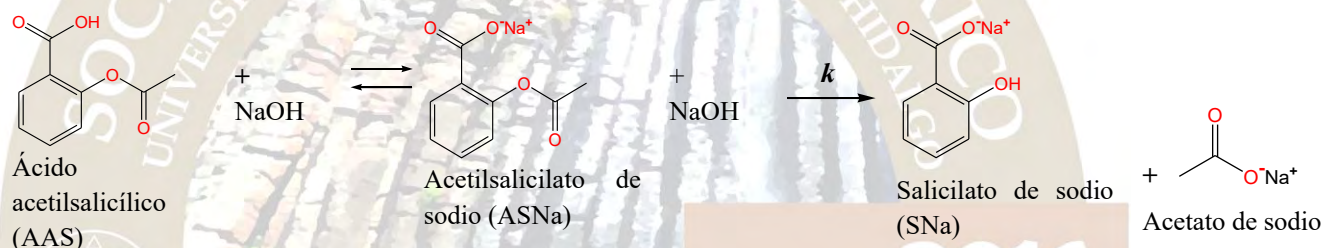
Cristales de ácido acetilsalicílico (Sigma-Aldrich) y etanol GR (J.T. Baker) fueron utilizados sin purificar. Se utilizó una solución stock de hidróxido de sodio 1 N S.V. (Sigma-Aldrich) y fenolftaleína SI. El estudio se siguió a través de mediciones del pH utilizando un potenciómetro Marca Conductronic, Modelo PC45 con un electrodo de vidrio y calomel.

Se pesó 1 mmol de AAS, transfiriéndose a un vaso de precipitados de 50 mL. El AAS se disolvió con 5 mL de etanol y posteriormente se adicionaron 5 mL de agua destilada y una gota de fenolftaleína. Se adicionó 1 mmol de NaOH en disolución acuosa y se tomaron lecturas de pH. A continuación, se llevó a la mezcla

a temperatura constante constante (35°C). Al llegar a la temperatura requerida se adicionó 1 mmol de disolución de hidróxido de sodio (a la misma temperatura). Se tomaron lecturas de pH a los siguientes tiempos de reacción: 15, 30, 60, 90, 120, 180, 300, 420, 600, 720, 840, 960, 1,048 y 1,200 segundos.

Resultados y discusión

El pKa del AAS es de 3.55 (Issopoulos. P. B, 1997) por tanto la primera mmol de NaOH agregada a la solución de AAS neutraliza al protón del ácido carboxílico obteniendo un mmol de acetilsalicilato de sodio (ASNa), de acuerdo a la reacción del. Además, la neutralización se verificó por el cambio de color en la solución indicadora de fenoltaleína. Es importante mencionar, que ésta es una reacción rápida e instantánea. Al agregar la segunda mmol de NaOH, inicia la reacción lenta de hidrólisis del éster del ASNa para generar salicilato de sodio (SNa) y acetato de sodio (Esquema 1). Los resultados de pH en función del tiempo para cada temperatura se muestran en la Figura 1. El valor de pH a tiempo cero (a la temperatura de trabajo) se obtuvo mediante un ajuste por regresión polinómica (Vargas-Rodríguez Y. M.-R., 2015). Al tener la misma concentración inicial el ASNa que el hidróxido de sodio y siendo la reacción equimolar, la concentración de ASNa es igual a la concentración de NaOH remanente a cualquier tiempo (ec. 1). Esta concentración se determinó con la ecuación $[OH]=10^{-(pH-14)}$. Los resultados de la [ASNa] remanente, son mostrados en la figura 2.



Esquema 1. Reacciones de neutralización e hidrólisis básica del AAS

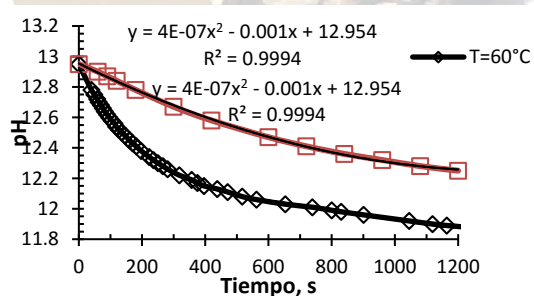


Figura 1. pH de la reacción de hidrólisis

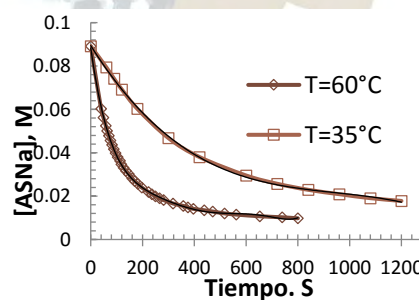


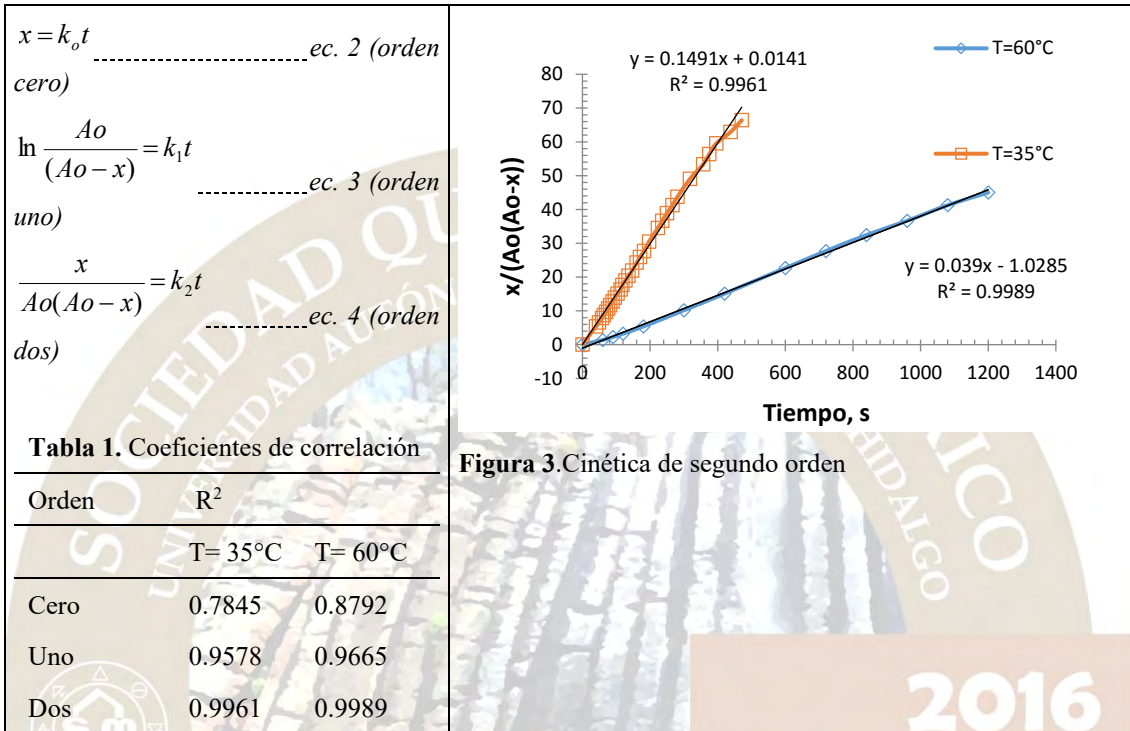
Figura 2. Hidrólisis de ASNa

Orden de reacción

A partir de la ley de rapidez, ec.1, se evaluaron los modelos de orden cero, uno y dos mostrados en las ecuaciones 2-4, donde x es la cantidad de ASNa que ha reaccionado a cualquier tiempo en M y A_0 la concentración de inicial de ASNa en M, k_0 , k_1 y k_2 son las constantes de rapidez para orden cero, uno y dos en Ms^{-1} , s^{-1} y $M^{-1}s^{-1}$ respectivamente (Vargas-Rodríguez Y. O., 2005) En la tabla 1 se presentan los resultados de regresión lineal para cada orden, se observa que los resultados ajustan a orden dos (Figura 3).

Cálculo de parámetros cinéticos y termodinámicos

A partir de las constantes de segundo orden y de las temperaturas (T), se determinaron los tiempos de vida media ($t_{1/2}$), ec. 5; tiempo de vida un décimo ($t_{1/10}$), ec. 6; energía de activación (E_a), ec. 7; factor de frecuencia (A), ec. 8; entalpía de activación (ΔH^\ddagger), ec. 9; entropía de activación (ΔS^\ddagger), ec. 10; donde K_B es la constante de Boltzmann (3.3×10^{-24} cal K^{-1}) y h es la constante de Planck (1.5833×10^{-34} cal s); y energía de activación de Gibbs (ΔG^\ddagger), ec. 11. Los resultados se presentan en la Tabla 2, estos valores son comparables con los obtenidos en condiciones similares por análisis térmico (Sturtevant, 1942) y espectrofotometría UV (Fersht, 1967).



$t_{1/2} = \frac{1}{k_2 Ao}$ ec. 5

$t_{1/10} = \frac{1}{9k_2 Ao}$ ec. 6

$\ln \frac{k_{T_2}}{k_{T_1}} = -\frac{E_a}{R} \left[\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right]$ ec. 7

$A = \ln k - \frac{E_a}{RT}$ ec. 8

$\ln \frac{(k_{T_2}/T_2)}{(k_{T_1}/T_1)} = -\frac{\Delta H^\ddagger}{R} \left[\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right]$ ec. 9

$\Delta S^\ddagger = R \left[\ln \frac{kh}{k_B T} + \frac{\Delta H^\ddagger}{RT} \right]$ ec. 10

$\Delta G^\ddagger = \Delta H^\ddagger - T\Delta S^\ddagger$ ec. 11

Tabla 2. Parámetros cinéticos y termodinámicos de la hidrólisis básica del ácido acetilsalicílico

Temp (°C)	Temp (K)	k (M ⁻¹ s ⁻¹)	$t_{1/2} = \frac{1}{k_2 Ao}$ (s)	$t_{1/10} = \frac{1}{9k_2 Ao}$ (s)	Ea (kcal mol ⁻¹)	A (M ⁻¹ s ⁻¹)	ΔH^\ddagger (kcal mol ⁻¹)	ΔS^\ddagger (Kcal mol ⁻¹ K ⁻¹)	ΔG^\ddagger (Kcal mol ⁻¹)
35	308.15	0.0390	287	32	10.9422	2.2X10 ⁶	10.3058	-0.0316	20.043
60	333.15	0.1491	76	8					20.833

Conclusiones

Se diseñó un experimento de laboratorio para fisicoquímica farmacéutica, hidrólisis básica de ácido acetilsalicílico. El procedimiento desarrollado al seguirse por mediciones de pH en medio no amortiguado, permite aplicar varios principios de la química verde y la técnica de cuantificación favorece el tratamiento de datos experimentales. Se encontró que el orden de reacción respecto al AAS es de dos, en las condiciones utilizadas la reacción de hidrólisis es lenta y los resultados permiten un tratamiento matemático sencillo para determinar los parámetros cinéticos de la reacción.

Agradecimientos

Esta investigación fue realizada con fondos de los proyectos DGAPA-UNAM PAPIIT IT101815 y RT101815

Bibliografía

- Anastas, P. a. (1998). *Green Chemistry: Theory and Practice*. New York: Oxford University Press.
- Borer, L. a. (2000). Experiments with Aspirin. *J. Chem Educ.*, 77(3), 354-355.
- Brown, D. y. (1973). The aspirin project. Laboratory experiment for General Chemistry. *J. Chem. Ed.*, 50(3), 214-217.
- Fersht, A. a. (1967). The Hydrolysis of Aspirin. Intramolecular General Base. *J. Am. Chem. Soc.*, 89(19), 4857-4863.
- Issopoulos, P. B. (1997). Micelle-assisted dissolution for the analysis of aspirin by second-order derivative potentiometry. *J. Anal. Chem.*, 358(5), 663-666.
- James-Molina, G. R.-M.-R.-C. (2002). Integración de experimentos en Química Orgánica. *Educación Química*, 13(2), 85-89.
- Martínez, J. M. (2004). Determinación de ácido acetilsalicílico con Microfotocolorímetros de Mínima Instrumentación (MIMC) de bajo costo. *Revista Cubana de Química*, 16(2), 29-39.
- Obaya, A. V.-R. (2011). La Enseñanza Experimental de la Química desde una Perspectiva Interdisciplinaria y Ecológica. En *Química Verde Experimental* (págs. 27-34). México: UNAM.
- Sturtevant, J. M. (1942). The Saponification of Acetylsalicylic Acid at 35°C. *J. Am. Chem. Soc.*, 64, 77-80.
- Vargas-Rodríguez, Y. M.-R. (2015). Regresión polinómica, una competencia indispensable para el tratamiento de datos en Cinética Química. *ContactoS*, 98, 25-35.
- Vargas-Rodríguez, Y. O. (2005). *Cálculo de parámetros de rapidez en cinética química y enzimática*. México: UNAM.

ENSEÑANZA APRENDIZAJE DE REACCIONES ORGÁNICAS DE ÓXIDO-REDUCCIÓN, BASADA EN MAPAS CONCEPTUALES COMO UNA ALTERNATIVA METODOLÓGICA A NIVEL BACHILLERATO

Jacqueline Suárez Piña*, Adolfo Obaya, José Luis Arias Téllez, Yolanda Marina Vargas-Rodríguez*. Departamento de Ciencias Químicas. Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán-Universidad Nacional Autónoma de México, Campo No. 1. Av. 1 de mayo, Sta. María Las Torres, Cuautitlán Izcalli, Estado de México, México. C.P. 54740. México. suarez_jaquelin@yahoo.com.mx, ym_vargas@yahoo.com.mx.

Resumen

Las reacciones orgánicas de óxido-reducción son uno de los temas que no es de fácil comprensión para los estudiantes a nivel bachillerato. En este documento se utiliza como estrategia didáctica el uso de mapas conceptuales para la enseñanza-aprendizaje de reacciones orgánicas óxido-reducción. Esta herramienta didáctica permite y potencia un aprendizaje autónomo, crítico y metacognitivo para el desarrollo de competencias en los estudiantes. Los resultados obtenidos con el uso de mapas conceptuales generan que el alumno posea una mejor estructura de ideas y comprensión del tema.

Introducción

El objetivo del presente trabajo es establecer una estrategia didáctica para la enseñanza aprendizaje del proceso de oxidación-reducción en reacciones orgánicas.

La enseñanza de la química orgánica en la Educación Media Superior ha hecho evidente que la comprensión de oxidación-reducción puede ser una experiencia difícil y, a veces traumática para los estudiantes. El dominio de los conceptos y definiciones de la oxidación como la pérdida, y la reducción como la ganancia de electrones es relativamente simple en química inorgánica. Sin embargo, la comprensión de la aplicación de este conocimiento no es transferible de manera intuitiva en la química orgánica y puede ser más confusa y desconcertante y a menudo frustrante para los estudiantes (Anselme, 1997; Woolf, 1998).

Joseph Novak presenta la técnica de los mapas conceptuales, como organizadores de los conocimientos previos con los nuevos y como una técnica que representa, simultáneamente, una estrategia de aprendizaje, un método para captar lo más significativo de un tema y un recurso esquemático para representar un conjunto de significados conceptuales, incluidos en una estructura de proposiciones (Novak y Gowin, 1984).

Se han reportado diversos estudios en el aprendizaje de la química mediante la enseñanza con mapas conceptuales, en temas como estructura atómica, termodinámica y reacciones de oxidación-reducción inorgánicas (Regis, 1996), estequiometría (Serrano y Toro, 2003), química general (Sansón, 2007) y equilibrio iónico (Martínez, 2009).

La propuesta didáctica que se maneja para la enseñanza aprendizaje se encuentra fundamentada en la Teoría del Aprendizaje Significativo elaborada por David Ausubel (Ausubel, 1976) y el Constructivismo Humano de Joseph Novak (Novak, 1988) y los Mapas Conceptuales (Chamizo, 1995).

En este trabajo, se presenta una metodología de enseñanza y aprendizaje de los conceptos de óxido-reducción mediante la aplicación de mapas conceptuales.

Metodología

La estrategia didáctica que se aplicó contempla aspectos cognitivos, procedimentales y actitudinales para desarrollar en un grupo de química del Programa de Apoyo al Egreso (PAE), Último Esfuerzo (Período ET), compuesto por 19 alumnos del Colegio de Ciencias y Humanidades (CCH), Unidad Azcapotzalco de la Universidad Nacional Autónoma de México. Antes de iniciar, a los alumnos se les aplicó un cuestionario de entrada. En la primera etapa se presentó a los alumnos la forma de elaborar un mapa conceptual. Se explicó a los alumnos mediante mapas conceptuales las reacciones orgánicas e inorgánicas, reacciones orgánicas de óxido-reducción. Como actividad complementaria los alumnos leyeron un texto acerca de la

oxidación de los carbohidratos hasta CO_2 y agua, y realizaron su propio mapa conceptual (Figura 1). Finalmente, se les aplicó el cuestionario de salida (Tabla 1).

Resultados y discusión

Antes y después de aplicar la estrategia didáctica al grupo, se aplicó un cuestionario de evaluación con las mismas preguntas (Tabla 1). Los resultados del cuestionario de entrada se presentan en la Figura 2, se observa que muchos alumnos no han comprendido el concepto de reacción de óxido-reducción orgánica (preguntas 2 y 3) no pueden diferenciar una reacción de redox inorgánica de una orgánica (pregunta 4), desconocen los usos y aplicaciones de las reacciones redox de alcoholes y aldehídos (preguntas 7 y 8), así como el tipo de reacción del proceso de combustión (9 y 10). Después de aplicar la estrategia, se realizó el cuestionario de salida, los resultados de este se muestran en la Figura 3, se observa que la mayoría de los alumnos comprendieron el concepto de reacciones redox orgánicas, los usos y aplicaciones de las reacciones redox de alcoholes y aldehídos y el proceso de combustión.

Tabla 1 Cuestionario de evaluación

1. Define reacción química
2. Una reacción de oxidación orgánica es
3. La reacción de reducción orgánica es
4. Anota la diferencia entre una reacción de óxido-reducción orgánica y una reacción de óxido-reducción inorgánica
5. ¿Qué tipo de reacciones orgánicas redox tienen los alcoholes y que compuesto orgánico generan?
6. Contesta anota las palabras faltantes en los enunciados siguientes:
 - a) Las cetonas se ___ al alcohol ___ del que se originan mediante agentes reductores.
 - b) El ácido carboxílico se ___ hasta el ___ correspondiente mediante hidruros metálicos como el LiAlH_4
7. ¿Qué aplicaciones o usos se pueden lograr con la oxidación de aldehídos?
8. Anota que aplicaciones o usos se pueden llevar a cabo con la oxidación de alcoholes
9. ¿La combustión es una reacción química de que tipo?
10. Explica brevemente como se lleva a cabo la reacción química de combustión

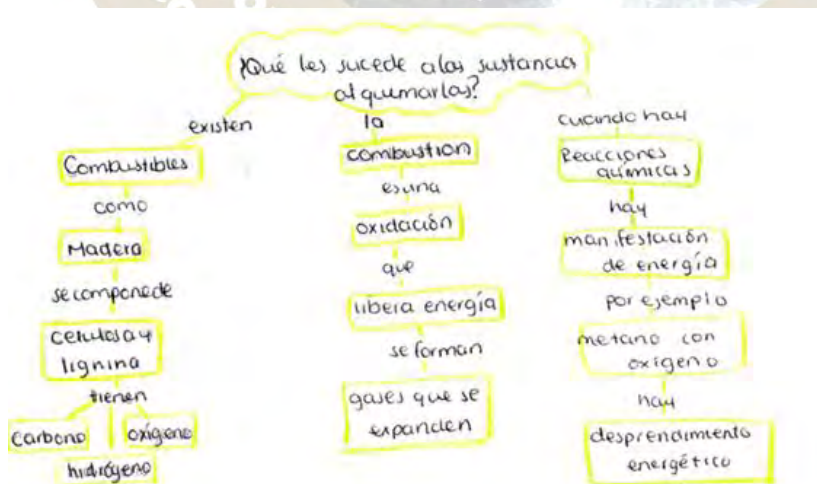


Figura 1. Mapa conceptual elaborado por un alumno

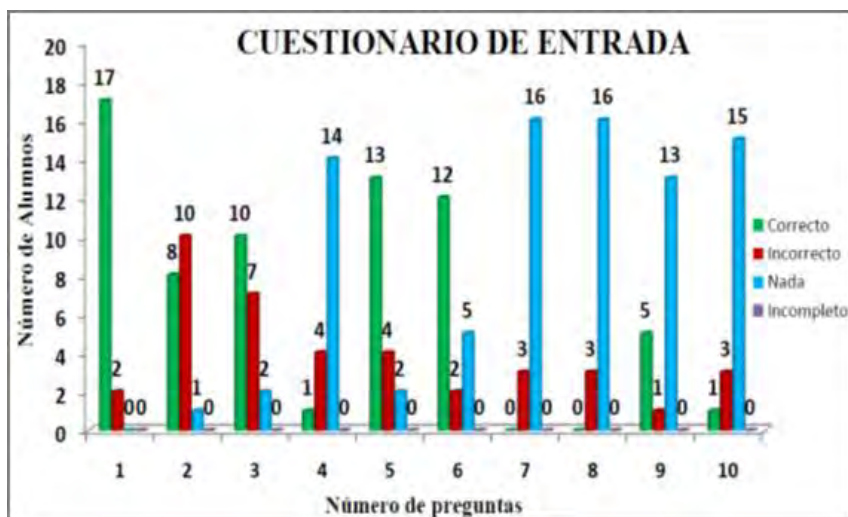


Figura 2. Resultados del cuestionario de entrada

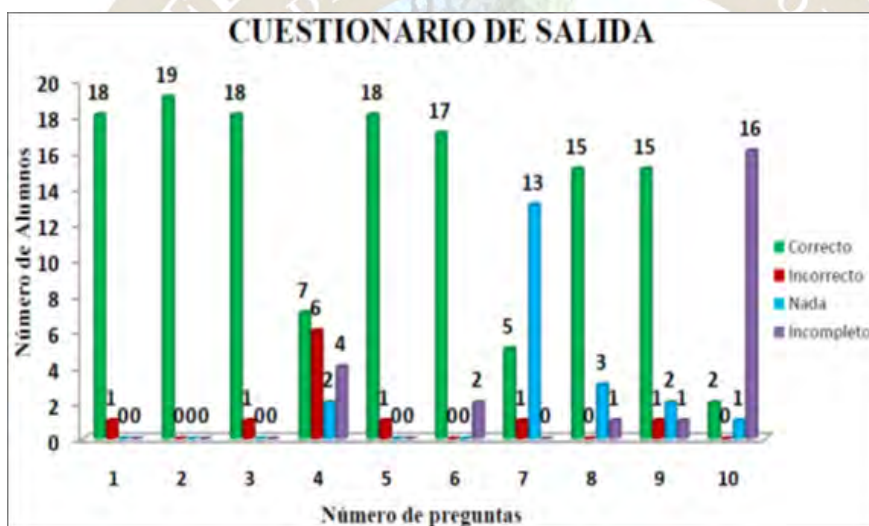


Figura 3. Resultados del cuestionario de salida

Conclusiones

Se diseñó una estrategia didáctica basada en el uso de mapas conceptuales para la enseñanza-aprendizaje de reacciones orgánicas de óxido reducción y la aplicación de dicha estrategia permite que el alumno obtenga el aprendizaje planteado ya que de acuerdo a los resultados obtenidos se observa una mejoría en el aprendizaje del alumno.

El uso de mapas conceptuales como una herramienta de enseñanza facilita visualizar mejor los conceptos fundamentales del tema a desarrollar así como darle un mayor forma en la estructura del tema en una presentación oral.

Referencias

- Anselme, J-P. (1997). Understanding Oxidation-Reduction inorganic chemistry. *J. Chem. Educ.*, **74** (1) 69-72.
- Ausubel, D. P. (2002). Adquisición y retención del conocimiento. Una perspectiva cognitiva. Ed. Paidós. Barcelona

- De la Mata, C; Bernardo J; Engracia A. (2011). Ideas alternativas en las reacciones químicas. *Revista Didácticas Específicas*, 5 (ISSN 1989-5240)
- Díaz, J. R. (2002). Los mapas conceptuales como estrategia de enseñanza y aprendizaje en la educación básica: propuesta didáctica en construcción. *Educere, Trásvase*, 6 (18), 194-203.
- Martínez Martínez, Manuel., Espinoza, F. Alejandra (2009) Correlación entre mapas conceptuales y habilidad para la resolución de problemas en la unidad de Equilibrio Iónico en la asignatura de Química General. *Educación Química*, 20 (2) 198-207.
- Nicoll, G., Francisco, J. S. and Nakhleh, M. (2001) An Investigation of the Value of Using Concept Maps in General Chemistry. *J. Chem. Educ.*, 78 (8), 1111-1117.
- Obaya V, Ponce P (2007). La secuencia didáctica como herramienta del proceso enseñanza aprendizaje en el área de Químico Biológicas. *Contactos*, 63 (19-25).
- Pomés Ruiz J; González Guerrero A. (1990). Estrategias de aprendizaje en la enseñanza de la química. *Educación Química*, 1 (4), 190-195.
- Regis, A. A, Albertazzi, P.G, and Roletto, E. (1996) Concept maps in chemistry education., *J. Chem. Educ.*, 73 (11) 1084-1088.
- Sánchez Santamaría J. (2011). Una mirada renovada a los mapas conceptuales: una propuesta basada en conectores lógicos para materias de metodología de investigación educativa. *Revista Iberoamericana de Educación*, 56 (3), 1-10.
- Sansón, Carmen., Gonzáles C. Luis Rodrigo., Pidal M. Marianne., Valero P. Pablo Núriban., Montagut. B. Pilar. (2007). Los mapas conceptuales como estrategia para la enseñanza/aprendizaje de química general. *Educación Química*, 18 (2) 140-145.
- Serrano, Emilio., and Toro, María Antonia (2003). Resolución de problemas: Estequiometría y mapas conceptuales., *Educación Química*, 14 (1) 17-20.
- Woolf, A.A. (1998). Balancing Organic Reactions. *J. Chem. Educ.*, 75(8) 938, 970-971.

2016
Pachuca, Hidalgo

51° Congreso Mexicano de Química
35° Congreso Nacional de Educación Química

CÓMO HA PREPARADO EL PLAN DE ESTUDIOS A NUESTROS ALUMNOS EN CARRERAS RELACIONADAS CON LA QUÍMICA

Nancy C. Martín-Guaregua¹ y Margarita Viniegra-Ramírez²

Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa. Depto. Química, Cdad. De México. México.

Correo-e: ¹mgnc@xanum.uam.mx; ²mvr@xanum.uam.mx

Resumen

Las carreras relacionadas con la química de la División de Ciencias Básicas e Ingeniería de la UAM-I (Licenciaturas en Química e Ingeniería Química) brindan una formación académica para que el alumno participe de manera activa en la comprensión de las propiedades y transformación de la materia. Además, según el perfil de egreso los estudiantes deben desarrollar destrezas, habilidades y conocimientos prácticos. Con el fin de conocer la opinión de los estudiantes sobre las habilidades adquiridas durante su carrera se realizó una encuesta de los que cursan el último año universitario. Se presentan los resultados obtenidos.

Introducción.

Las competencias básicas según la OCDE, 2005 [1] son las capacidades intelectuales indispensables para el aprendizaje de una profesión. En tanto que las competencias genéricas o transversales se definen como los atributos que debe tener un graduado universitario independiente de su profesión. Por último, las competencias específicas son la base particular del ejercicio profesional y están vinculadas a condiciones específicas de ejecución [2].

Las carreras de las licenciaturas en Química e Ingeniería Química de la UAM-I incluyen un bloque de formación básica que abarca conocimientos de física, química y matemáticas y un bloque profesional donde se imparten materias asociadas con la carrera y materias que permiten el desarrollo de destrezas, habilidades y conocimientos prácticos

Sin embargo, surge la pregunta, de si hay diferencias entre lo que ofrece nuestra Institución y lo que obtienen nuestros egresados. Con este fin se realizó una encuesta de opinión a los alumnos del último año universitario. Se presentan y analizan los resultados, en los cuales se pueden observar acuerdos y desacuerdos por parte de los alumnos en cuanto a su preparación

Metodología.

Se aplicó la encuesta que se muestra al final del trabajo [3]. Se seleccionó una muestra de 36 alumnos del trimestre 2016-P que cursan el último año universitario de las carreras de ingeniería química y química. Se estableció una relación de puntuación para las respuestas a las preguntas según sigue: Nada: 0; Poco: 1; Regular: 2; Suficiente: 3; Mucho: 4. La encuesta fue de 22 preguntas asignadas cada una con números romanos, de I a XXII. Así, el máximo de puntuación es de 144, con el total de las 22 preguntas. Para una mejor apreciación de las puntuaciones obtenidas, se normalizaron los puntajes.

Resultados.

En la Figura 1 se muestran los resultados obtenidos de todas las respuestas de los alumnos. Se observa que los alumnos se encuentran en general satisfechos con las habilidades proporcionadas por su plan de estudios ya que no se presentaron puntuaciones bajas para las preguntas.

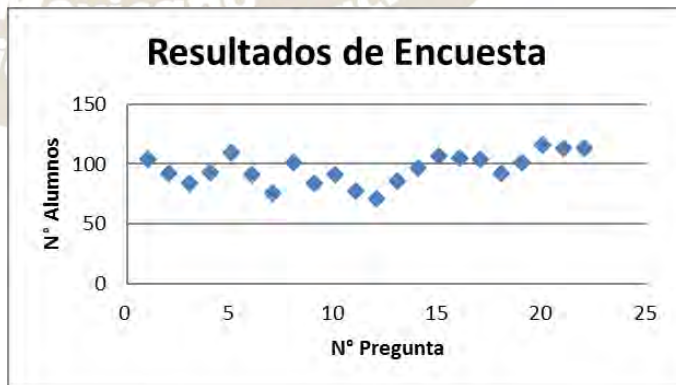


Figura 1. Patrón de respuestas obtenidas de los alumnos.

Se clasificaron las respuestas en dos grupos: las de mayor puntaje y aquellas de menor puntaje. En las tablas 1 y 2 se presentan las cuatro de mayor y de menor puntaje, respectivamente.

Tabla 1. Respuestas con mayor puntaje obtenido de un total de 144 puntos (Máximo: 1.0).

N° PREGUNTA	TEXTO	FRACCIÓN PUNTOS
XX	Considerar las consecuencias ambientales de tu acciones	0.89
XXI	Buscar información en las bibliotecas	0.78
XXII	Planear o ejecutar una búsqueda de información empleando bases de datos (digitales)	0.78
V	Evaluar tu desempeño	0.76

Tabla 2. Respuestas con menor puntaje obtenido de un total de 144 puntos (Máximo: 1.0).

N° PREGUNTA	TEXTO	FRACCIÓN PUNTOS
XII	Usar un idioma extranjero	0.49
VII	Presentar a tus pares evaluaciones que has hecho	0.52
XI	Utilizar software para presentar información	0.54
III	Motivar a otra persona para cumplir una labor	0.58

Entre las preguntas con bajo puntaje obtenido (Tabla 2) cabe mencionar que las XI y XII, están explícitas en los perfiles de egreso de ambas carreras, en tanto que las V y XX, que aparecen con alto puntaje (Tabla 1) no están explícitas en el plan y califican bien. En cuanto a la pregunta I: “Actualizar tus conocimientos y habilidades por tu cuenta”, llama la atención que es parte de un objetivo general de los planes analizados y sin embargo recibe una calificación relativamente baja, de 0.72.

Se consultó la encuesta de egresados que realizó la rectoría de la UAM en 2008, para los alumnos de ingeniería química [4] y en ella se reportan los factores que influyen en las posibilidades de encontrar empleo. Entre los factores que influyen mucho están la coincidencia de la carrera con las necesidades de la empresa, el género y el conocimiento de la Institución en el mercado laboral. De los factores que influyen en algo (idioma, cómputo y conocimientos especializados, y aprobar en exámenes de selección) la encuesta de la Rectoría General muestra que durante su formación les brindamos poca ayuda durante la carrera. La Facultad de Química de la UNAM reporta un resultado similar con ingenieros químicos en cuanto a la facilidad para encontrar empleo [2]. Cabe mencionar que en una encuesta realizada por empleadores del valle de México y publicada en el periódico Reforma (20/03/2016), de la UAM-I la carrera de química no aparece y la de ingeniería química aparece entre las mejores con una puntuación de 8 puntos sobre 10.

En el estudio realizado por la empresa Manpower (2006) “La integración al mercado laboral del talento universitario” [5], se señala que el perfil de competencias que se está buscando en Latinoamérica se concreta en la capacidad de trabajar en equipo, las habilidades de comunicación y la relación interpersonal, así como la habilidad para la toma de decisiones. En la encuesta que aquí reportamos se reflejan varias de estas competencias con bajos o medios puntajes.

Conclusión

La encuesta nos permitió observar que los estudiantes están satisfechos con su nivel de conocimientos en general (física, matemáticas, química, etc.) y con el nivel de enseñanza en la carrera. Los desacuerdos se presentan en otro tipo de competencias como son la falta de experiencia, pocas habilidades relacionadas con el liderazgo, la administración del tiempo y deficiencias en el idioma inglés.

Es necesario analizar y revisar los perfiles de egreso de nuestros programas de licenciatura para brindar a los estudiantes las habilidades requeridas en el mercado laboral.

Bibliografía

- [1] OCDE. “*Definition and selection of key competencies, executive summary*”, 2005. Consultado 24/06/2016 en la URL: <http://www.oecd.org/dataoecd/47/61/35070367.pdf>
- [2] Galdeano-Bienzobas Carlos y Valiente-Barderas Antonio, “*Competencias en Ingeniería Química*” Educación Química, 21 (3), 260-264, 2010.

[3] Duckett Simon B., Garratt John, Lowe, Nigel D. "Key skill: What do chemistry graduates think?" University Chemistry Education, 3(1), 1-7, 1999.

[4] UAM-I (2008). "Encuesta de egresados". Consultado el 24/06/2016 en la URL: www.uam.mx/egresados/r_d/izt/Division_de_CBI/P24_IQ.pdf

[5] Manpower, Inc. "El futuro del trabajo en América Latina" 2006.

Anexo: Encuesta

Nº	cómo te ha preparado el plan de estudios para:	Puntuación
		Nada (0) Poco (1) Regular (2) Suficiente (3) Mucho (4)
I	actualizar tus conocimientos y habilidades por tu cuenta.	
II	trabajar en equipo para cumplir una labor	
III	motivar a otros para cumplir una labor	
IV	comprender la perspectiva de otros	
V	evaluar tu desempeño	
VI	evaluar el desempeño de los otros	
VII	presentar a tus pares evaluaciones que has hecho	
VIII	escribir reportes concisos para resumir algo a tus pares	
IX	contribuir efectivamente en una discusión	
X	hablar/escribir persuasivamente a no especialistas	
XI	utilizar software para presentar información	
XII	usar un idioma extranjero	
XIII	hacer un juicio de valor a una fecha límite que involucra información conflictiva y complicada	
XIV	obtener y evaluar las opiniones de otros antes de tomar una decisión	
XV	asumir la responsabilidad por decisiones tuyas que afectan a otros	
XVI	administrar tu tiempo entre tareas que se traslapan	
XVII	tomar en cuenta los aspectos de seguridad y salud en el trabajo	
XVIII	considerar las implicaciones económicas de tus acciones	
XIX	meditar sobre el mercado y la posible competencia antes de tomar una decisión	
XX	considerar las consecuencias ambientales de tus acciones	
XXI	buscar información en las bibliotecas	
XXII	planear o ejecutar una búsqueda de información empleando bases de datos (digitales)	

DETECCIÓN DE MATERIAL ORGÁNICO EN SUELOS POR LA TÉCNICA DE PI-CG-EM, UTILIZANDO EL PROTOCOLO DE LA MISIÓN VIKINGO EN LA BÚSQUEDA DE VIDA EN MARTE.

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, Ciudad de México, Tel. 56-22-46-60 ext. 2229. navarro@nucleares.unam.mx.

Resumen

Se diseñó una práctica experimental para el curso de Búsqueda de Vida en Marte que se imparte en la Facultad de Ciencias de la Universidad Nacional Autónoma de México, para la carrera de Ciencias de la Tierra (Ciencias espaciales) que permita determinar material orgánico en suelos por medio de las técnicas de pirólisis-cromatografía de gases-espectrometría de masas (Pi-CG-EM), siguiendo el protocolo que realizó la misión Vikingo, en el suelo de Marte. Esta consta de un cuestionario previo relacionado con el proyecto Vikingo de la NASA, adicionalmente se realiza la determinación de material orgánico en un suelo Terrestre, y se comparan los resultados con los que obtuvo la misión espacial en Marte y finalmente los estudiantes entrega un reporte. Está práctica fue diseñada con el apoyo del proyecto PAPIME PE103216.

Introducción.

En el año 1969, se sugirió como método de análisis para determinar el material orgánico en suelos del planeta Marte, la técnica automatizada de Pirólisis-Cromatografía de gases-Espectrometría de Masas (PI-CG-EM), para los dos módulos de descenso del proyecto Vikingo. La técnica al probarse en nuestro planeta, demostró capacidad para distinguir material de origen biológico, fósil o materia orgánica proveniente de meteoritos, realizándose análisis comparativos de suelos de desierto, sedimentos del precámbrico y de experimentos que simulaban procesos de evolución química y de material extraterrestre de origen meteorítico (Simmonds, *et al.*, 1969). Dichos autores establecieron una serie representativa de los fragmentos producidos por la degradación térmica, vía pirólisis, de las biomoléculas terrestres de mayor importancia biológica, concluyendo que si existía material orgánico en el suelo marciano esta técnica sería la más viable para esclarecer la posibilidad de existencia de vida en Marte. La técnica de PI (Wampler, 1999) consiste en degradar térmicamente el material orgánico presente en el suelo en una atmosfera inerte. Los productos gaseosos obtenidos son separados e identificados por CG y EM, respectivamente. Para el caso de la misión Vikingo las muestras de suelo fueron calentadas a temperaturas de 50, 200, 350 ó 500°C y posteriormente se inyectaron al sistema de CG-EM. Los resultados obtenidos mostraron la total ausencia de material orgánico en el suelo de Marte y solo se detectaron dos compuestos orgánicos el clorometano (CH_3Cl) y diclorometano (CH_2Cl_2) dos compuestos que se pensó eran contaminantes terrestres (Biemann *et al.*, 1976). Adicionalmente la misión Vikingo incorporó tres pruebas biológicas, las cuales reportaron una actividad microbiana controversial. Hoy en día, Marte presenta ambientes desérticos (rocoso, arenoso y seco), con formación de dunas y tormentas de polvo que cubren el total de la superficie, la presión y temperatura en la superficie es de 6 mbar y -63°C, respectivamente (Septhon y Botta, 2008).

Objetivo.

Diseñar una Práctica experimental para el curso de Búsqueda de Vida en Marte que se imparte en la Facultad de Ciencias de la Universidad Nacional Autónoma de México, para la carrera de Ciencias de la Tierra (Ciencias espaciales) que permita determinar material orgánico en suelos por medio de la técnica de PI-CG-EM, siguiendo el protocolo que realizó la misión Vikingo, en el suelo de Marte.

La práctica consta de un cuestionario previo, en el cual el estudiante resuelve 10 preguntas relacionadas con el proyecto Vikingo de la NASA. Adicionalmente realiza la determinación de material orgánico en suelo Terrestre por Pi-CG-EM, compara los resultados obtenidos con los que obtuvo la misión espacial en el suelo marciano y finalmente entrega un reporte donde se incluye un cuestionario adicionales del trabajo experimental realizado en la práctica.

Procedimiento experimental:

La muestra de suelo (100g) en este caso se colecto en el Jardín del Instituto de Ciencias Nucleares de la Universidad Nacional Autónoma de México, por medio de palitas estériles de polietileno. El suelo fue molido finamente en un mortero de ágata. Un tubo capilar de cuarzo se sella con lana de cuarzo por uno de sus extremos (se pesa), por el otro extremo se introducen aproximadamente 40mg de suelo molido (se pesa) y se sella con lana de cuarzo. Antes de introducir el tubo capilar de cuarzo a la probeta es necesario limpiarla por medio de calentamiento a 1200°C y corrientes de He por 3 minutos a 20ml/min (tres veces). A continuación se introduce el capilar a la probeta del pirólizador y se elimina el aire por medio de corrientes de Helio por 3 minutos a 20 mL/min. Coloque la probeta dentro de la interface del pirólizador (pyroprobe 2000), el cual esta acoplado a un sistema de cromatografía de gases (HP-5890) - espectrometría de masas (5989B). Observe la figura 1, en donde se muestra un esquema del equipo utilizado. Se verifica el programa de pirólisis a utilizar (velocidad de calentamiento y tiempo). Temperatura final propuesta 500°C. Se carga el método de cromatografía y de espectrometría de masas. Inmediatamente después de pirólisis el suelo los gases generados son separados en el CG e identificado en EM. Al terminar el análisis de la muestra se identifican los compuestos orgánicos generados, al comparar los espectros obtenidos con los de una biblioteca electrónica de espectros llamada Wiley 138, comparando los patrones de fragmentación.

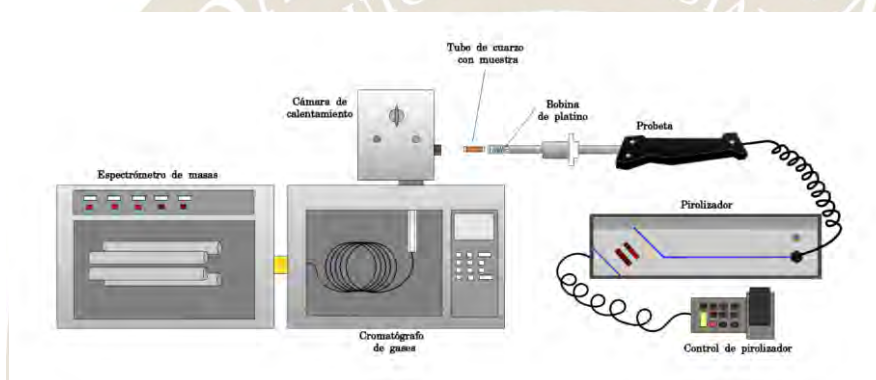


Figura 1. Esquema del sistema acoplado de análisis de Pi-CG-EM, además se muestra el tubo capilar donde se introduce la muestra de suelo y la resistencia en forma de bobina donde se introduce dicho tubo.

Resultados.

La implementación de la práctica se ha llevado a cabo durante el semestre 2016-02 y 2017-02 con estudiantes de la carrera de Licenciatura en Ciencias de la Tierra (o Orientación Ciencias Espaciales) de la Facultad de Ciencias de la Universidad Nacional Autónoma de México. Dichos estudiantes determinaron cualitativamente que el material orgánico presente en el suelo del Jardín del Instituto de Ciencias Nucleares de Ciudad Universitaria, se degrada térmicamente (500°C por un minuto) en una atmósfera inerte (He), produciendo una gran variedad de hidrocarburos (saturados, insaturados y nitrilos), compuestos orgánicos oxigenados y nitrogenados. Observe la figura 2, en donde se muestra un cromatograma donde cada pico representa un compuesto diferente que fue identificado por espectrometría de masas.

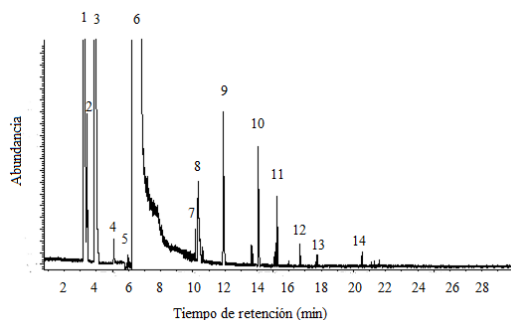


Figura 2. Separación mediante cromatografía de gases de los compuestos producidos después de pirólisis 40 mg de suelo proveniente del jardín del ICN-UNAM por un minuto a 500°C. Inyección con división de

flujo 21:2, condiciones de la columna 50mX0.32 de D.I., PoraBond Q, gas acarreador He (flujo 2 mL/min), programa de temperatura isoterma 4 min a 50°C, 13°C/min hasta 240°C y se mantiene a 240°C hasta completar 30 min. Detector espectrómetro de masas, de forma SCAN (10-100 m/z) y modo impacto electrónico a 70eV. Picos, 1=Aire, 2=metano, 3=dióxido de carbono, 4=Etino, 5=etano, 6=agua, 7=cianuro de hidrógeno, 8=metanol, 9=Acetaldehido, 10=Acetonitrilo, 11= butino 12= propanonitrilo 13= propanona 14=benceno.

Conclusiones

La práctica cumplió con el objetivo de mostrar a los estudiantes como la técnica de Pi-CG-EM es capaz de determinar cualitativamente material orgánico en suelos, sin embargo en el planeta Marte al utilizarla la misión Vikingo no identifico ningún fragmento orgánico proveniente de material orgánico del suelo y esto se puede deber a que no se considero que el suelo marciano era refractario y contenía fuertes oxidantes que favorecían la combustión en vez de la pirólisis. Al finalizar la práctica los estudiantes entregan un reporte donde informan de los resultados obtenidos y contestan un cuestionario de 10 preguntas relativas al trabajo experimental y a los resultados obtenidos.

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.

Bibliografía.

- 1.-**Simmonds**, P.G. Whole microorganism studied by Pyrolysis-Gas Chromatography- Mass Spectrometry: significance for extraterrestrial life detection experiments. 1970. *App. Microbiology*. 20(4), 567-572.
- 2.-**Wampler** T. P. Review: Introduction to pyrolysis-capillary gas chromatography *Journal of Chromatography A*, 842 (1999) 207-220.
- 3.-**Biemann**, K., Oro, J., Toulim III, P. Orgel, L.E., Nier, A.O., Anderson, D.M., Simmonds, P.G., Flory, D., Diaz, A.V., Rushneck, D.R., Biller, J.E. y Lafleur, A. L. 1977. The search for Organic substances and inorganic volatile compounds in the surface of Mars. *J. Geophys. Res.* 82 4641-4658.

2016
Pachuca, Hidalgo

51° Congreso Mexicano de Química
35° Congreso Nacional de Educación Química

QUÍMICA VERDE: UNA EXPERIENCIA DE INTERVENCIÓN EN EL NIVEL MEDIO SUPERIOR

José Francisco Cortés Ruíz Velasco¹, Irma Irene Bautista Leyva², Angélica Nohelia Guillén Méndez³

1, 2 Escuela Nacional Colegio de Ciencias y Humanidades, Plantel Azcapotzalco, UNAM. Av. Aquiles Serdán 2060 Ex hacienda El Rosario Azcapotzalco, C.P. 02020, Ciudad de México. francisco.cortes.ruiz.velasco@gmail.com, birmairene68@gmail.com 3. Escuela Nacional Colegio de Ciencias y Humanidades, Plantel Oriente, UNAM Av. Canal de San Juan Esq. Universidad, Col. Tepalcates del Iztapalapa C.P.09210, Ciudad de México. anguillen5@gmail.com

RESUMEN:

El presente trabajo da cuenta de la implementación del laboratorio de química verde y energías sostenibles en el Colegio de Ciencias y Humanidades Azcapotzalco de la UNAM, teniendo el propósito de formar tanto estudiantes como docentes en una filosofía de desarrollo sostenible que incidan en proyectos de iniciación a la investigación con un enfoque de Química Verde ante la problemática ambiental actual. Se establece una metodología en el proceso de enseñanza-aprendizaje y de investigación que se puede aplicar a todos los ámbitos de las ciencias naturales con base en los 12 principios de esta disciplina.

INTRODUCCIÓN

Se puede visualizar a la química verde, como una filosofía en el ejercicio de la química, que concentra sus esfuerzos en evitar la generación de contaminantes, reducir los efectos negativos de los productos químicos y procesos en la salud humana y el medio ambiente, aportando mediante el principio de precaución a un desarrollo sostenible, el cual a su vez atiende a un principio básico ONU (2000): todo lo que necesitamos para nuestra supervivencia y bienestar depende, directa o indirectamente, de la naturaleza. La sostenibilidad crea y mantiene las condiciones en que los seres humanos y la naturaleza puedan existir en armonía productiva, que permitan el cumplimiento de los requisitos sociales, económicos y de otra índole de las generaciones presentes y futuras.

Pero, ¿qué se está haciendo en el ámbito educativo para promover el desarrollo sostenible?

De acuerdo con Reyes-Sánchez (2012) “desde el ideal de la sostenibilidad, resulta indispensable no sólo la búsqueda de materias primas y procesos menos contaminantes y más eficientes, sino practicar y enseñar una ciencia y construir una educación que propugne por la búsqueda de alternativas éticamente aceptables, económicamente factibles, energéticamente deseables, ambientalmente indispensables y respetuosas del equilibrio de los ecosistemas; que parta del hecho de que el desarrollo sólo puede lograrse si se alcanza el equilibrio entre economía, ambiente y sociedad como vía de cimentación y edificación de una ciencia socialmente responsable; situación que no puede seguir siendo ignorada por los docentes y los científicos y a la que necesariamente debe darse una respuesta adecuada”.

En este sentido las respectivas propuestas se están generando a nivel internacional desde, sociedades de química, agencias o ministerios de protección del medioambiente y en las propias universidades y centros de investigación. Particularmente, en la UNAM se adelantan investigaciones basadas en la filosofía de la química verde y, desde varios laboratorios de Química, a nivel licenciatura y posgrado; sin embargo, son pocas las experiencias a nivel medio superior, es por ello que con apoyo del programa Iniciativa para Fortalecer la Carrera Académica en el Bachillerato de la UNAM (INFOCAB), se implementó desde el año 2015 el Laboratorio de Química Verde y Energías Sostenibles (LAQUIVES), en la Escuela Nacional Colegio de Ciencias y Humanidades (ENCCCH), plantel Azcapotzalco dentro del Sistema de Laboratorios para el Desarrollo y la Innovación (SILADIN) que tiene como objetivos propiciar y orientar la innovación y el mejoramiento de la docencia en el área experimental, así como ampliar la cultura científica de los estudiantes generando vocaciones científicas.

OBJETIVOS

Aplicar los 12 principios de la química verde en el diseño de estrategias de aprendizaje que permitan la formación de estudiantes y docentes en la filosofía de esta disciplina, a partir de líneas de iniciación a la investigación interdisciplinaria que aporten a una enseñanza de la ciencia socialmente responsable.

METODOLOGÍA

Con base en lo propuesto por Sanmartí (1998) la enseñanza de la ciencia como actividad científica debe tener para serlo: meta, método y un campo de aplicaciones adecuado al contexto escolar, por lo que de forma congruente con los marcos meta-disciplinar y axiológico de los programas de estudio de la ENCCCH se propone considerar el proceso de enseñanza-aprendizaje en ciencias con un enfoque para la sostenibilidad, en resumen:

a) **Comprometerse con la enseñanza del desarrollo sostenible**, esto implica analizar la propia práctica educativa y reflexionar sobre métodos y procedimientos realizados, el docente debe preguntarse ¿qué tan cerca o lejos estoy de promover una educación hacia el desarrollo sostenible? y actuar en consecuencia.

b) **Incluir en el currículum un enfoque hacia la sostenibilidad**. Cambiar el currículum es una tarea ardua no solo desde el punto de vista pedagógico sino desde la concepción de las políticas educativas institucionales, no obstante, este cambio puede gestarse desde la propia práctica docente, desde la libertad del docente para elegir las estrategias que promuevan un aprendizaje significativo en los alumnos.

c) **Propiciar aprendizajes significativos**. La formación escolar debe poner en primer término al estudiante como constructor de sus conocimientos y debe de proveerlo de métodos y habilidades para lograrlo. En los programas de estudio de la ENCCCH se propone contextualizar los proyectos de investigación de los estudiantes a generar propuestas científicas innovadoras a los problemas ambientales en su entorno. En cuanto a la práctica docente se deben adecuar estrategias, métodos y procedimientos como lo menciona Reyes-Sánchez (2005) con la práctica de una química que permita buscar rutas y realizar procesos que disminuyan el impacto negativo que hasta ahora se ha realizado sobre el medio y, es en este sentido que la Química Verde es una vía natural de la cual partir para contribuir al desarrollo sostenible.

d) **Proceso de enseñanza-aprendizaje continuo**. La contribución al paradigma de aprender a aprender planteado en el modelo educativo de la ENCCCH debe concebirse en forma paulatina y progresiva, para ello es necesario proponer experiencias de aprendizaje basadas en contextos donde exista la recreación de conocimientos existentes para construir nuevos conocimientos. Este proceso exige creatividad del alumno y supervisión del maestro, así como la puesta en juego de métodos y procedimientos para recabar información, analizarla, clasificarla e incorporarla en los contextos analizados.

e) **Enfoque de ciencia como un todo**. Partiendo del hecho que las ciencias experimentales se nutren de conocimientos a partir de su cotejo con la realidad, permite en su enseñanza y aprendizaje impulsar el dominio de métodos y procedimientos para adquirir información mediante experiencias controladas, esto es mediante experimentos, ENCCCH (2003). Por ello, reviste la mayor importancia impulsar la aplicación de la metodología científica, pues al apropiarse de ella el estudiante podrá plantear, cada vez con más éxito, las condiciones para obtener información directa de los fenómenos estudiados y a la vez desarrollar las habilidades intelectuales propias del quehacer científico, mediante estrategias de cooperación entre dos o más disciplinas en la resolución de un proyecto o problema de investigación.

f) **Investigar sobre la propia acción pedagógica**. ya sea sobre la enseñanza o bien sobre la formación, lo cual permite resignificar y transformar prácticas exitosas y no exitosas.

g) **Innovar en búsqueda de campos de aplicación**. Creación de nuevas estrategias de aprendizaje, simplificar metodologías y crear conciencia de hacer una ciencia económica, ambiental y socialmente responsable.

h) **Evaluar el trabajo y reorientar el proceso**. la evaluación continua del proceso de enseñanza-aprendizaje permite ponderar la información obtenida y en consecuencia poder hacer propuestas de mejora, llevando a cabo los ajustes oportunos. Con base en lo propuesto en Morales et al. (2011) evaluar la contribución de las estrategias de enseñanza aprendizaje y los

proyectos de iniciación a la investigación hacia un desarrollo científico sostenible, considerando por igual los aspectos social, económico, ambiental y axiológico.

RESULTADOS

Aplicando la metodología propuesta se estableció la infraestructura básica del laboratorio de química verde en el CCH Azcapotzalco UNAM, contando con medios alternos de activación (MO, RI, US), sensores para el seguimiento en tiempo real de las condiciones de reacción, así como se cuenta con un taller permanente de construcción de prototipos de laboratorio a micro escala, usando materiales de re uso y a bajo costo.

En el ámbito de docencia y dado que la filosofía de la química verde se aplica a todas las áreas de la química, y no a una sola disciplina de esta, se diseñaron en conjunto con estudiantes actividades experimentales, empleando los 12 principios, en el área de Química inorgánica, particularmente en metalurgia, suelos y fertilizantes, además se adaptaron a los aprendizajes del programa de estudios de la ENCCH actividades experimentales reportadas en la literatura de nivel universitario, Miranda et.al. (2011), estas actividades se validaron en los cursos curriculares 2015-2, 2016-1 y con profesores de química, física y biología en un curso de actualización docente sobre Química Verde impartido en conjunto con el Laboratorio de estudios sobre química verde de la FES Cuautitlán, en junio de 2016.

Se establecieron líneas de iniciación a la investigación con un enfoque propedéutico e interdisciplinario en Metalurgia, energías sostenibles (Hidrógeno, bioelectricidad, biocarbono) y síntesis orgánica, teniendo participación de los estudiantes en concursos universitarios Feria de las Ciencias, la Tecnología y la Innovación, UNAM.

En los casos donde los procesos de síntesis ha sido inevitable generar residuos tóxicos, el laboratorio cuenta con un sistema de humedales a micro escala, diseñado y construido por los propios estudiantes, que realiza la fitodepuración de contaminantes, reduciendo así el impacto de los residuos generados en el laboratorio (Química ambiental).

CONCLUSIONES

El enfoque del proceso enseñanza-aprendizaje basado en la sostenibilidad demostró en la praxis que la unión de varias disciplinas compone un marco conceptual y/o marco de acción a partir de los aportes y características propias de cada disciplina, representa una puesta en común en función del objetivo de promover el desarrollo sostenible, formando estudiantes con una perspectiva científica hacia el menor impacto ambiental posible para contribuir al mayor beneficio social.

Es posible implementar estrategias de enseñanza aprendizaje y proyectos de iniciación a la investigación científica a nivel bachillerato con resultados tangibles y reproducibles, aplicando los 12 principios de la química verde, éstos resultados más allá de ser una meta sientan las bases para la construcción colectiva, participativa e integradora del trabajo interdisciplinario.

Agradecimientos: Los autores agradecen el financiamiento del proyecto UNAM INFOCAB PB202515 para la realización del presente trabajo.

BIBLIOGRAFÍA

Anastas, P. T., Warner, J. C.. (1998). Green Chemistry: theory and practice. New York: Oxford University Press.

Escuela Nacional Colegio de Ciencias y Humanidades, (2003), Programa de estudio ajustado Química I a IV, UNAM

Gil, P. D., Vilches, A. (2005). Década de la educación para el desarrollo sostenible. Algunas ideas para elaborar una estrategia global. Revista Eureka sobre Enseñanza y Divulgación de las Ciencias, 2(1), 91-100.

Miranda Ruvalcaba René, et.al. (2011) Química verde experimental, México, Universidad Nacional Autónoma de México.

Morales Galicia Marina, et.al. (2011). ¿Qué tan verde es un experimento?, Educación Química, 22(3), 240-248.

ONU. Declaración del milenio. 2000. Consultado 10/06/2016,
<http://www.un.org/spanish/milenio/summit.htm>

Reyes-Sánchez L. B.. (2005). El suelo como recurso para la enseñanza de las ciencias. *Novedades educativas*, 172(1), 62-65.

Reyes-Sánchez L. B.. (2012). Aporte de la química verde a la construcción de una ciencia socialmente responsable. *Educ. quím.*, 23(2), 222-229.

Sanmartí, N. (1998) De que parlem, quan parlem d'educar i d'educar ambientalment? Publicado en memorias del seminario sobre educación ambiental. Universidad Autónoma de Barcelona, Facultad de Ciencias de la Educación, 1-8.



EVOLUCIÓN DE LAS REPRESENTACIONES PREVIAS DE LOS ESTUDIANTES HACIA LOS CONCEPTOS CIENTÍFICOS UTILIZANDO UNA SECUENCIA DIDÁCTICA CON ACTIVIDADES POE

Lidia Meléndez Balbuena, Susana Muños Ávila, Guadalupe López Olivares, Ismael Soto López, Handy Berenice

¹ Benemérita Universidad Autónoma de Puebla. * Autor para correspondencia: lmbalbuena@hotmail.com

RESUMEN

Las representaciones o ideas previas que tienen los estudiantes acerca de los conceptos desde el punto de vista de la ciencia suelen ser erróneas o contradictorias y resistentes al cambio. Este trabajo tuvo como objetivo evaluar las representaciones previas de los estudiantes de la Facultad de Ciencias Químicas de la BUAP de la carrera de Químico Farmacobiólogo: El tema que se abordó fue: la molécula de agua y su capacidad calorífica, se utilizó una secuencia didáctica con actividades POE, recursos gráficos, y material bibliográfico, que permitieron a los estudiantes ir evolucionando sus ideas previas hacia conceptos más cercanos a los de la ciencia.

INTRODUCCIÓN

La identificación de las representaciones previas de los estudiantes se ha utilizado en muchos procesos de enseñanza como referente teórico para promover el aprendizaje de los estudiantes (Talanquer, 2005). Las actividades llamadas POE (Predicción-Observación-Explicación) son una poderosa herramienta para la enseñanza de las ciencias y permiten detectar las representaciones previas de los alumnos (Liew, Chong-Wah, Treagust, & F., 1998), (Muñoz, 2010). En estas actividades se presenta al alumnado un fenómeno, se le solicita que haga una predicción acerca de lo que espera que ocurra y después de observar el fenómeno, se le pide que encuentre una explicación de lo que ha observado (Corominas, 2013). Una vez detectadas las ideas previas es necesario implementar estrategias de enseñanza aprendizaje, cualquier secuencia educativa se puede dividir en tres fases cada una con características y necesidades específicas: fase inicial, de desarrollo y cierre; en cada fase es necesario preguntarse ¿qué necesita el educador para ayudar a los sujetos en su proceso de aprendizaje? y ¿qué necesitan éstos para construir su propio aprendizaje? (Giné & Parcerisa, 2003).

METODOLOGIA

La población y muestra de estudio fueron 35 estudiantes de la carrera de químico farmacobiólogo de la Facultad de Ciencias Químicas de la BUAP, inscritos en la materia de química bioinorgánica. Se diseñó una secuencia didáctica con tres momentos de enseñanza aprendizaje. En la fase inicial de la secuencia (POE) se diseñó una actividad experimental y un cuestionario que permitió conocer la estructura cognitiva de los estudiantes acerca de la molécula de agua y su capacidad calorífica. En la fase de desarrollo los alumnos como primera actividad leyeron el artículo “La extravagancia del agua” (Bernal & Uruchurtu, 2004) y como producto hicieron una carta acerca de la lectura; en otro momento de esta fase trabajaron dinámicas grupales iniciando con la realización de un cartel en equipo, posteriormente hicieron la revisión bibliográfica y como producto del aprendizaje elaboraron un segundo cartel. Finalmente en la fase de cierre los estudiantes discutieron en plenaria los carteles que elaboraron, fue en esta fase que el docente intervino para explicar aquellos conceptos erróneos, recapitular y relacionar los contenidos trabajados a lo largo de la secuencia, como producto final los estudiantes realizaron un mapa conceptual.

RESULTADOS

La tabla 1, muestra la actividad experimental y el cuestionario utilizado para la actividad POE.

Tabla. 1. Actividad POE relacionada a la capacidad calorífica del agua.

En este experimento, se prende fuego a un paño impregnado con una mezcla de agua y alcohol.

¡Piensa antes de contestar!

¿Qué pasa con el paño?

1) PREDICCIÓN

- a).- El paño se quema _____
b).- El paño no se quema _____

JUSTIFICACIÓN DE LA PREDICCIÓN

2) OBSERVACIÓN

3) EXPLICACIÓN

4) DIBUJA LO QUE SUCEDE A NIVEL MOLECULAR

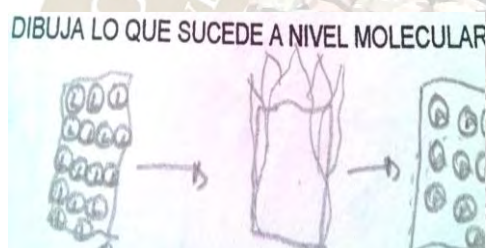
5.- ¿Qué propiedad del agua se manifiesta?

En esta actividad el 83 % de los estudiantes supuso que el paño no se iba a quemar, el 17 % restante opinó que el paño se iba a quemar.

Algunas respuestas textuales de la Predicción de los alumnos en la actividad POE: “Porque al mezclar el alcohol con el agua, el trapo se humedece con el agua, y el alcohol queda en la superficie, además el alcohol tiende a evaporarse”, “Depende de la cantidad de agua presente en la mezcla, si hay más agua no se quemará, si hay más alcohol sí se quemará”, “No se quema porque el alcohol está diluido en agua además la polaridad tiene que ver al modificar la propiedad del alcohol”, “El agua disuelve al alcohol, por lo tanto en el paño no hay una sustancia flammable y al estar mojada con la solución el calor tendría que evaporar primero al agua”

En la figura 1 se muestra un dibujo realizado por los estudiantes de lo que piensan sucede a nivel molecular.

Fig. 1. Dibujo realizado por los estudiantes.



En cuanto a la pregunta. ¿Qué propiedad del agua se manifiesta? Algunas de las respuestas fueron: “polaridad”, “disolvente”, “Absorción de calor”, “absorción”, etc.

En la figura 2 se muestra un cartel de dinámica grupal previo a la revisión bibliográfica y en las figuras 3 y 4 se presentan dos carteles realizados por el alumnado posterior a dicha revisión.

Fig. 2. Cartel previo



Fig. 3. Cartel posterior

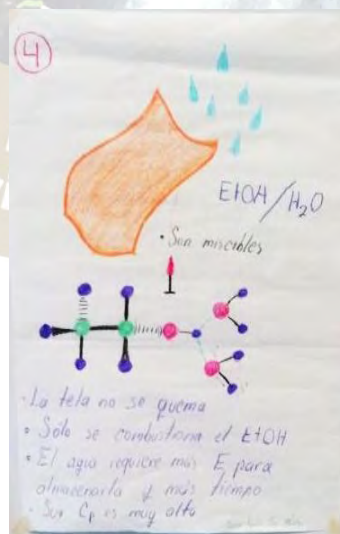
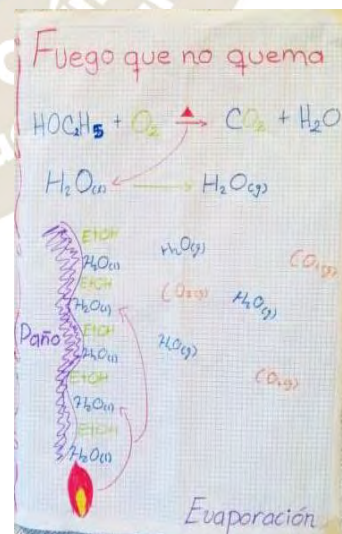


Fig. 4. Cartel posterior



En las figuras 5 y 6 se muestran se presentan dos mapas conceptuales como producto final de la secuencia didáctica aplicada.

Fig. 5. mapa conceptual

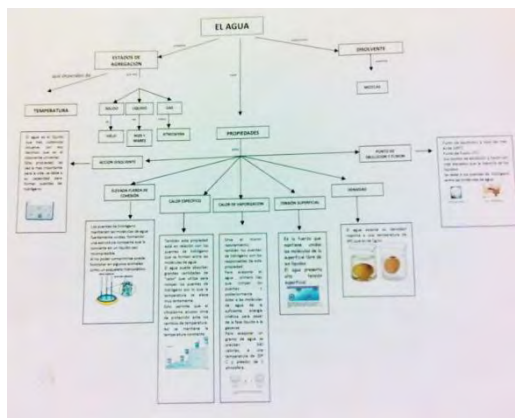
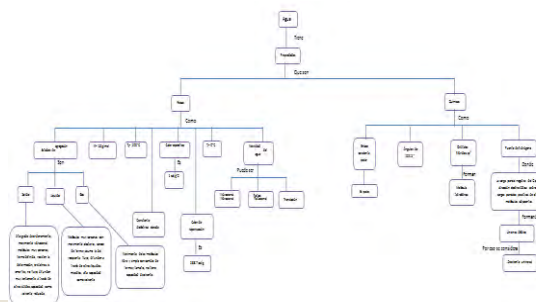


Fig. 6. mapa conceptual



ANÁLISIS DE RESULTADOS

Pudimos darnos cuenta en las actividades POE que los estudiantes, tuvieron confusión al explicar sus ideas por escrito, utilizando un lenguaje coloquial, en algunos casos expresaron términos incorrectos como fueron: flamable y apolaridad. En cuanto a sus representaciones gráficas se observó ausencia de la simbología propia de la química para representar los átomos, enlaces, geometría y estructura molecular que son necesarias para poder explicar las características y propiedades de la molécula de agua. A medida que se desarrolló la secuencia didáctica sus representaciones fueron evolucionando mostrando la presencia de algunos conceptos y símbolos del lenguaje químico. En los mapas conceptuales identificaron el concepto principal y los subordinados, enriqueciendo sus ideas, relacionando otras propiedades de la molécula de agua.

CONCLUSION

Fue importante detectar las ideas previas de los estudiantes con las actividades POE, aunque los estudiantes ya poseían una estructura cognitiva previa del tema, sus conceptos no eran claros, por ello la dificultad para representar gráficamente sus ideas y utilizar un lenguaje químico (letras para representar los símbolos de los elementos, líneas continuas para representar el enlace, líneas punteadas que indican interacciones como las de puentes de hidrógeno, puntos distribuidos alrededor de un símbolo de un elemento para representar los electrones de la capa externa, δ^+ y δ^- para representar la distribución de densidad electrónica, figuras geométricas en cuyos vértices se encuentran los átomos para representar la geometría y estructura molecular). Finalmente los mapas conceptuales son una herramienta importante de aprendizaje por la relación entre conceptos pero sí esos conceptos no se entienden y representan claramente carecerán de significado.

BIBLIOGRAFÍA

- Corominas, J. (2013). Actividades experimentales POE en la enseñanza de la química y física. *Alambique Didáctica de las Ciencias Experimentales*, 69-74.
- Giné, N., & Parcerisa, A. (2003). *Planificación y análisis de la práctica educativa: La secuencia formativa: fundamentos y aplicación*. Barcelona: Biblioteca de Aula.
- Liew, Chong-Wah, Treagust, & F., D. (1998). *The effectiveness of Predict-Observable-Explain tasks in Diagnosing students Understanding of Science and Identifying, their level of achievement*. Reports-Research; Meeting Papers, U.S. Department of Education, San Diego, CA.
- Muñoz, M. (2010). Conociendo los modelos materiales sobre enlace químico a través de una Unidad didáctica basada en la enseñanza de los modelos y el modelaje científico, para nivel medio superior (Tesis pregrado: maestría). UNAM. México, D.F.
- Talanquer, V. (2005). *El químico intuitivo*. Recuperado el enero de 2014, de <http://icsoi.arizona.edu/tpp/EdQuim05.pdf>

COMPARACIÓN ENTRE LOS FACTORES QUE INFLUYEN EN EL ÉXITO ACADÉMICO ENTRE DOS CARRERAS UNIVERSITARIAS EN LA FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS

Patricia Cristina Esquivel Ferriño; Gloria Pedroza Cantú, Rosa Elena Mata Martínez, Deyanira Aguirre Flores; Lucía Guadalupe Cantú Cárdenas. Universidad Autónoma de Nuevo León, Ave. Pedro de Alba s/n Cd. Universitaria, San Nicolás de los Garza, Nuevo León, México. E-mail. patycef@yahoo.com.mx

Resumen

Múltiples factores de carácter externo e interno son asociados al rendimiento académico y la deserción escolar, problemática que se presenta actualmente en todos los niveles de educación en México. Se realizó un estudio exploratorio y comparativo de los factores que son asociados al rendimiento académico en dos grupos de estudiantes de diferentes carreras universitarias, utilizando una adaptación del cuestionario TAMAI. El estudio mostró que en ambos grupos las escalas que obtuvieron el mayor porcentaje fueron la Escala Salud que evalúa factores fisiológicos y la Inadaptación General que evalúa factores personales y sociales en los estudiantes.

Introducción

El éxito académico posee muchas definiciones dependiendo corrientes y autores en este caso será definido como la unión de conocimientos, habilidades y la obtención de las competencias establecidas en cada unidad de aprendizaje.

México requiere incorporar a más jóvenes a las universidades e instituciones de educación superior (sólo el 23 % concluyen esta fase y solo 8 de 100 a nivel nacional llegan a este nivel educativo) [1] además es fundamental acompañarlos integralmente en su proceso formativo y garantizarles así una terminación oportuna de sus estudios.

Izar (2011) señala la presencia de cuatro factores generales que influyen en el rendimiento académico [2].

- Factores fisiológicos. Este punto involucra cambios hormonales, padecer deficiencias en los órganos de los sentidos, desnutrición y problemas de peso y salud.
- Factores pedagógicos. Aquí se incluyen aspectos que pertenecen a la calidad de la enseñanza. Entre ellos están el número de alumnos por maestro, los métodos y materiales didácticos utilizados, la motivación de los estudiantes y el tiempo dedicado por los profesores a la preparación de sus clases.
- Factores psicológicos. Aquí se cuentan los factores psicológicos básicos, como son la percepción, la memoria y la conceptualización, los cuales dificultan el aprendizaje.
- Factores sociológicos. Incluyen las características familiares y socioeconómicas de los estudiantes.

Muchos estudiantes enfrentan condiciones adversas mientras cursan una carrera universitaria debido a factores económicos, laborales y familiares investigar en este momento los factores que inciden entre los estudiantes de la facultad es importante y necesario ya que esta investigación apoyará a tomar estrategias adecuadas para evitar problemáticas que están floreciendo como los altos índices de reprobación y la deserción escolar.

Objetivo General

Comparación entre los factores que influyen en el éxito académico entre dos carreras universitarias en la Facultad de Ciencias Químicas.

Objetivos específicos

Obtener los factores que influyen en el éxito académico de estudiantes de la Facultad de Ciencias Químicas.

Comparación entre las dos muestras estudiadas.

Método

Participantes

Se utilizaron dos muestras no probabilísticas, una formada por estudiantes de la carrera de Químico Farmacéutico Biólogo (QFB) y otra formada por estudiantes de la carrera de Ingeniero Industrial Administrador ambas muestras formadas por estudiantes que tuvieran al menos una materia reprobada en el semestre inmediato anterior al cursado.

Instrumentos

Para éste estudio se utilizó una adaptación del Test Auto evaluativo Multifactorial de Adaptación Infantil (TAMAI) el cual permite que los estudiantes (sujetos de estudio) evalúen su comportamiento y actitud ante diferentes situaciones tales como la social, familiar, económica, escolar entre otras. Además de conocer el grado de irresponsabilidad, de inadaptación general, social y escolar.

Resultados

La primera muestra estudiada se conformó por 113 estudiantes de la carrera de QFB quienes se encontraban cursando el primer o segundo año de la carrera y cuyo promedio de edad fue de 20 años.

En la escala de inadaptación personal e inadaptación general, se encontró que el 23.4% de la población formada por alumnos de QFB, afirmó tener o haber tenido un sufrimiento o insatisfacción personal, ser pesimista o huir de la realidad. Mientras que en la etapa de la salud, que abarca puntos como hábitos de sueño y alimentación y la etapa de docencia, que involucra aspectos como: aversión a la instrucción, bajo interés por el aprendizaje descontento con el profesor, comportamiento disruptivo en la clase, se obtuvieron los porcentajes mayores.

En la Figura 1 se muestran los resultados obtenidos según las escalas medidas en el test TAMAI para los alumnos de la carrera de Químico Farmacéutico Biólogo. El grado de confiabilidad lo determina la escala de Pro-Imagen.

La segunda muestra en estudio se conformó por 100 estudiantes de la carrera de IIA que cursaban el primer y segundo año y cuyo promedio de edad fue de 19 años.

Para la segunda muestra se encontró que en inadaptación escolar el 35% de los estudiantes están a disgusto con los profesores, desean que las clases se acaben y se aburren en clase. En la inadaptación general el 55% de los estudiantes afirman que les cuesta concentrarse ó que se distraen fácilmente. Con respecto al factor salud el 63% de los alumnos afirma que no come a sus horas y que no duerme ocho horas diarias.

En la Figura 2 se muestran los resultados obtenidos según las escalas medidas en el test TAMAI para los alumnos de la carrera de Ingeniero Industrial Administrador.

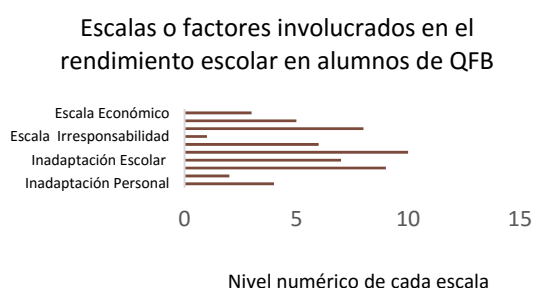


Figura 1. Escalas o factores involucrados en el rendimiento escolar para alumnos de QFB

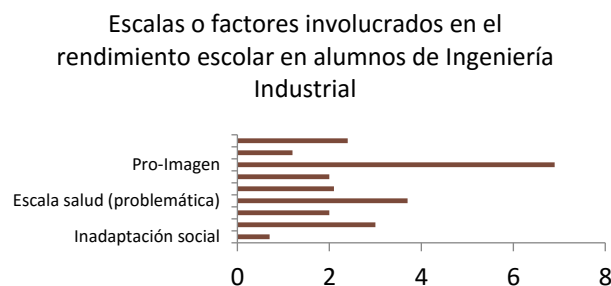
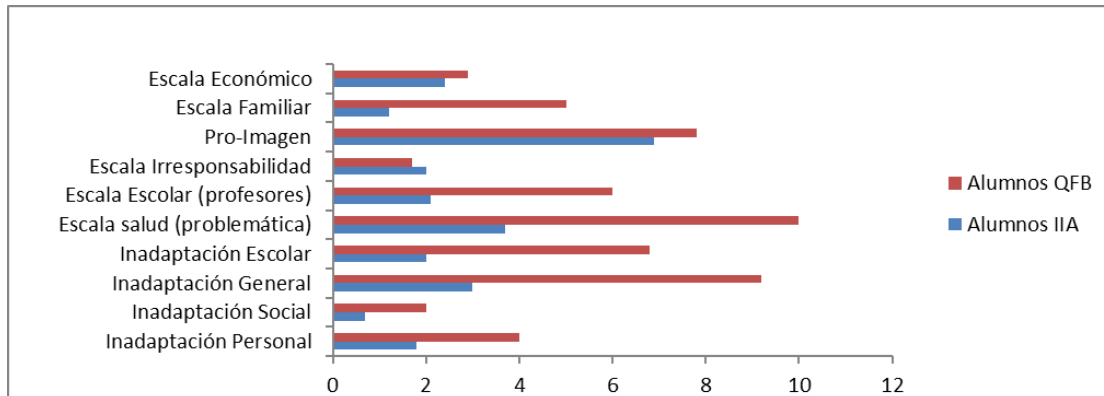


Figura 2. Escalas o factores involucrados en el rendimiento escolar para alumnos de IIA

La Figura 3 muestra un comparativo de los resultados obtenidos de los factores involucrados en el rendimiento escolar para las dos muestras. En ella se observa como en la mayoría de los factores y escalas

el puntaje es mayor para los alumnos de QFB a excepción de la escala de irresponsabilidad que es menor con respecto a el puntaje obtenido por los ingenieros. La escala Pro-Imagen es muy similar para ambas muestras.

Observamos que en los resultados obtenidos en ambas muestras se presentan varias escalas que influyen de manera significativa en el rendimiento escolar siendo para ambas el primer lugar, la Escala Salud (problemática), en segundo lugar la Inadaptación General y en tercer lugar la Escala Escolar.



Comparativo de resultados factores involucrados en el rendimiento escolar

Figura 3 Comparativo de resultados de escalas y factores para alumnos de IIA y QFB

Discusión de Resultados

A partir de los resultados obtenidos en el estudio realizado se puede afirmar que son varias las escalas que afectan en mayor o menor grado el rendimiento escolar de los estudiantes, de acuerdo con Santos Treto 2009 la problemática es multifactorial. [3]

La salud y la nutrición son predictores significativos del rendimiento, por lo que estudiantes sanos, con buenos hábitos alimenticios y bien nutridos aprenden más. La desnutrición está asociada negativamente con el rendimiento académico. [4].

La inadaptación y el comportamiento inadecuado respecto a la realidad escolar en los estudiantes es lo que constituye la inadaptación escolar (Escala Escolar), la cual se manifiesta con actitudes desfavorables hacia el aprendizaje, los profesores y la propia institución. La inadaptación escolar está relacionada con la inadaptación personal y la social. [5]

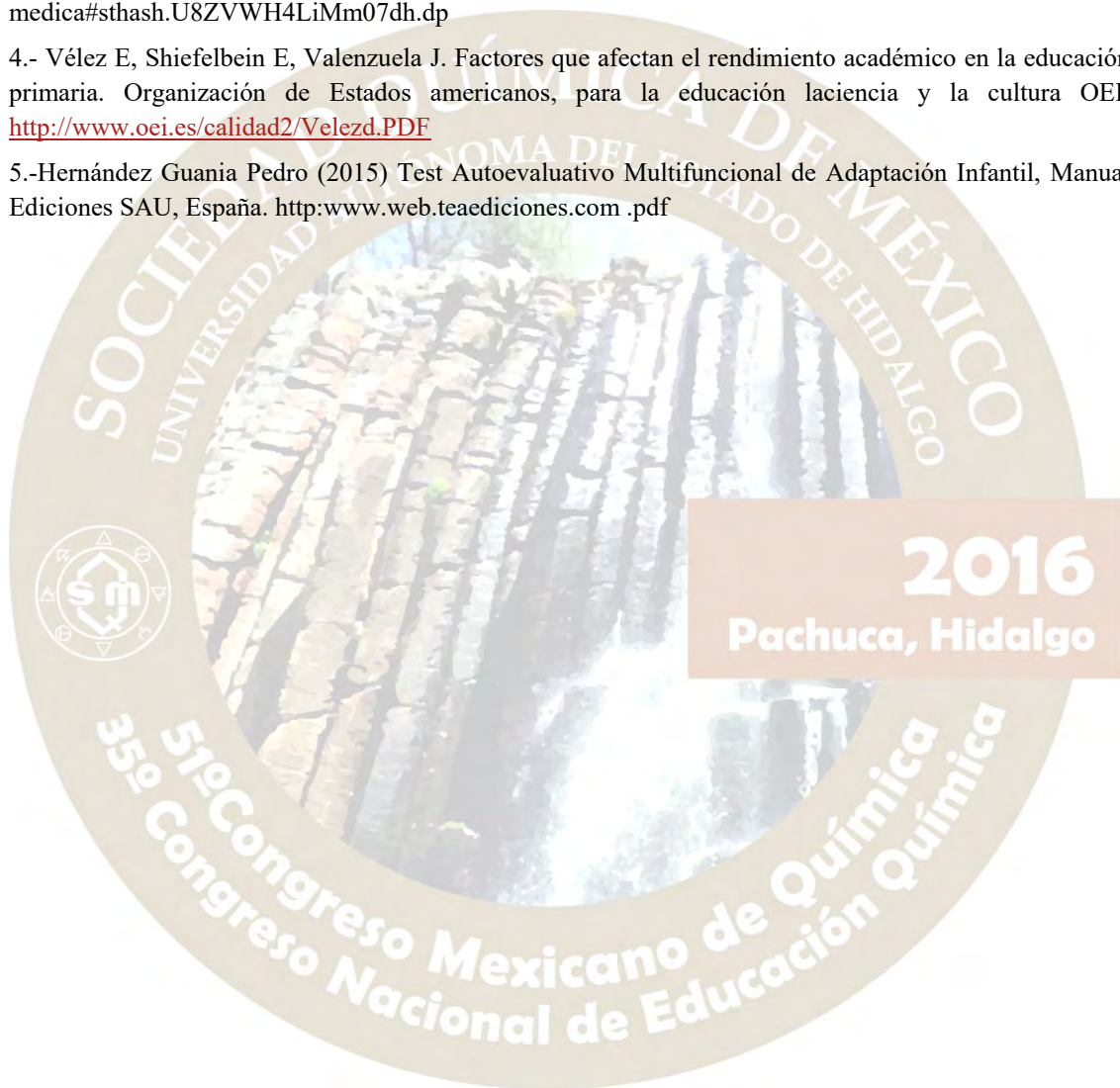
La inadaptación general engloba aspectos de las cuatro escalas personal, escolar, social y familiar.

Conclusiones

Al determinar cuáles son los factores que tienen un mayor efecto en el éxito académico en cada una de los diferentes grupos de estudiantes QFB e IIA nos permitirá diseñar estrategias específicas acorde a las necesidades particulares detectadas, y generales a las comunes para ambos grupos. El bajo rendimiento académico y la deserción escolar se pueden disminuir si se consideran además éstos factores en la elaboración, diseño y planeación de los programas de estudio, lo cual nos permitirá elevar la calidad educativa. El estudio permitió determinar que en el éxito escolar intervienen múltiples factores, los inherentes a los estudiantes como personalidad, salud, nutrición, capacidad de adaptación, estrategias de aprendizaje; los factores extraescolares como lo son la situación socioeconómica y familiar, y además los asociados a la institución educativa como los programas educativos, la calidad de los docentes, la infraestructura y la estructura académica.

Referencias

- 1.- Maximiliano Gracia. Deserción Universitaria.
http://www.milenio.com/firmas/maximiliano_gracia_hernandez/Desercion-universitaria-Mexico_18_559324103.html
- 2.- Izar Landeta, Juan Manuel, Ynzunza Cortés, Carmen Berenice, López Gama, Héctor.(2011) Factores que afectan el desempeño académico de los estudiantes de nivel superior en Río Verde, San Luis Potosí, MéxicoCPU-e, Revista de Investigación Educativa [en línea], (Enero-Junio) : [Fecha de consulta: 18 de mayo de 2015] Disponible en:<<http://www.redalyc.org/articulo.oa?id=283121721005>> ISSN.
- 3.- Santos Treto Yoel. (2009) Consideraciones acerca de los factores asociados al fracaso escolar en la universidad médica. Odiseo Revista Electrónica de Pedagogía. <http://www.odiseo.com.mx/correo-lector/consideraciones-acerca-factores-asociados-fracaso-escolar-universidad-medica#sthash.U8ZVWH4LiMm07dh.dp>
- 4.- Vélez E, Shiefelbein E, Valenzuela J. Factores que afectan el rendimiento académico en la educación primaria. Organización de Estados Americanos, para la educación la ciencia y la cultura OEI. <http://www.oei.es/calidad2/Velezd.PDF>
- 5.-Hernández Guania Pedro (2015) Test Autoevaluativo Multifuncional de Adaptación Infantil, Manual Ediciones SAU, España. <http://www.web.teaediciones.com> .pdf



DETERMINAR LA RELACIÓN EXISTENTE ENTRE ESTILOS DE APRENDIZAJE, RENDIMIENTO ACADÉMICO Y AUTOESTIMA EN LOS ESTUDIANTES DE NUEVO INGRESO A LA CARRERA DE QUÍMICO FARMACÉUTICO BIÓLOGO DE LA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN EN 2016

Patricia C. Esquivel Ferríño*, Deyanira Aguirre Flores, Lucía Guadalupe Cantú Cárdenas, Rosa Elena Mata Martínez.

Universidad Autónoma de Nuevo León, UANL Facultad de Ciencias Químicas, Ave. Universidad S/N. Ciudad Universitaria, San Nicolás de los Garza, Nuevo León, México.

*E-mail de autor responsable: patycef@yahoo.com.mx

Palabras clave: Educación, autoestima, estilos de aprendizaje, rendimiento académico, deserción.

Introducción

La Educación Superior en los últimos años se está enfrentando a una serie de cambios que le definen un nuevo contexto. Ésta se encuentra en la órbita de ser de una educación de elites a una educación para todos enfrentándose a un escenario compuesto de estudiantes que no cuentan con las competencias mínimas que requiere el programa de estudios, produciéndose dos situaciones posibles: algunos pueden persistir en sus metas a costa de múltiples repeticiones, prolongando la permanencia mucho más allá de la duración prevista, con la consiguiente frustración y costo económico. Otros, con menos tolerancia a la frustración o menos recursos económicos, terminan por desertar prematuramente (1).

De acuerdo con la Organización para la Cooperación y el Desarrollo Económicos (OCDE), en México solo el 38% de los jóvenes universitarios logran graduarse. La Secretaría de Educación (SE), afirmó que la deserción universitaria se encuentra entre el 7.5 % y el 8.5 % (que equivale a más de 172,800 estudiantes de 2.2 millones inscritos) a escala nacional y que el problema se encuentra durante el primer año de la universidad, por lo que es en este punto donde se deben emplear estrategias para tratar de abatir este fenómeno. Se sabe que la deserción escolar es multifactorial y va desde problemas vocacionales, económicos, insatisfacción académica, nivel de docentes, programas curriculares, autoestima y estrategias de aprendizaje (2,3,4).

El éxito estudiantil requiere de un alto grado de responsabilidad a los fines, medios y los valores de la institución educativa pero probablemente no todos los estudiantes coinciden con estos requisitos y solo transitan por la universidad con una situación conformista y con la teoría del mínimo esfuerzo (5).

La deserción estudiantil constituye un problema importante del sistema de educación formal por su incidencia negativa sobre los procesos políticos, económicos, sociales y culturales del desarrollo nacional, por lo que es necesario llevar a cabo estudios que determinen las causas que la provocan, a fin de contribuir a abatirla (6).

En este contexto y sin presión a indicadores locales, nacionales o internacionales las instituciones de Educación Superior deberán llevar a cabo un adecuado proceso de cambio que les permita atender de mejor manera la diversidad estudiantil sin diluir o disminuir sus estándares para reducir la deserción o reprobación de sus estudiantes y de ninguna manera tener que graduar profesionales que no alcancen el perfil suficiente y necesario que fue definido por el programa educativo ya que desembocaría en un desprestigio de sus egresados y una dificultad de éstos para insertarse laboralmente (7).

Objetivo general.

Determinar la relación existente entre estrategias de aprendizaje, rendimiento académico y autoestima en los estudiantes de segundo semestre de la carrera de QFB de la UANL en 2016.

Objetivos específicos.

1. Describir las estrategias de aprendizaje y la autoestima en los estudiantes de segundo semestre.
2. Conocer rendimiento escolar en cinco materias básicas (Cálculo Diferencial e Integral, Química Analítica, Bioestadística, Síntesis Orgánica, Estequiometría).

3. Examinar la existencia de relación entre la autoestima de los estudiantes y su rendimiento académico.

Método.

Diseño del estudio. Dada la naturaleza correlacional de los objetivos de la presente investigación, se llevó a cabo la implementación de un diseño no experimental. Se emplearon dos encuestas. Para determinar el estilo de aprendizaje se empleó la escala de autoestima de Rosenberg (RSE) (8), la cual es uno de los instrumentos más utilizados para medir la autoestima. Consta de 10 ítems cuyo contenido se centra en los sentimientos de respeto y aceptación de sí mismo/a. La mitad de los ítems están declarados positivamente y la otra mitad negativamente. Para determinar el estilo de aprendizaje, utilizamos el inventario de estilos de aprendizaje de Kolb. Esta prueba consta de 12 ítems, presentando un rango de cuatro sentencias que corresponden a los cuatro modos de aprendizaje: experiencia concreta (EC), observación reflexiva (OR), conceptualización abstracta (CA) y experimentación activa (EA). La escala se puntúa de 1 a 4. Primero se suman las puntuaciones del sujeto en cada ítem a los modos de aprendizaje (EC, OR, CA, EA) en base a una plantilla de respuestas, y después se establecen las diferencias entre las puntuaciones CA-EC y EA-OR y se determinan los estilos de aprendizaje. Por último, para conocer el rendimiento escolar se obtuvo la calificación obtenida y la oportunidad aprobada en cinco unidades de aprendizaje cursadas por los estudiantes alumnos que conformaron la muestra.

El carácter correlacional de la investigación está dado porque el propósito principal del estudio es que se indagará la existencia de relación entre estrategias de aprendizaje y rendimiento académico. Por otra parte conocer el nivel de autoestima y los estilos de aprendizaje de los estudiantes de la muestra.

Muestra. La muestra estuvo conformada por 33 estudiantes de la carrera de QFB de la UANL de ambos géneros seleccionados en base a un muestreo no probabilístico, por accesibilidad.

Resultados.

La muestra estuvo conformada por un 39% de hombres y 61% de mujeres (Fig. 1). En cuanto a la autoestima, podemos observar en la fig. 2 que el 42% muestra una autoestima baja y sólo un 9% una autoestima alta.

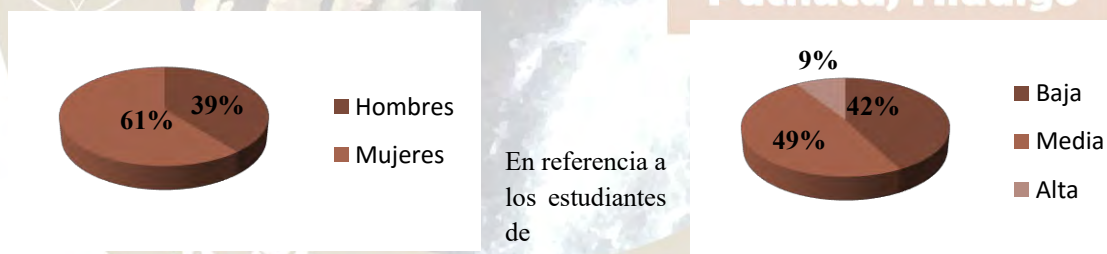


Fig. 1. Porcentaje de hombres y mujeres en la muestra.

Fig. 2. Relación de la autoestima de la muestra total.

los estilos de aprendizaje predominante en la muestra fue el asimilador. (Ver Fig. 3). De acuerdo a Kolb, las personas con este estilo de aprendizaje usan el razonamiento inductivo, organizan la información, generan ideas claras y modelos teóricos, es lógicamente racional y tiene pensamientos precisos y claros, coincidiendo este estilo para los estudiantes con perfil de las ciencias exactas como es nuestro caso.

En la fig. 4, se observa que de la muestra de los estudiantes alumnos que obtuvieron el estilo predominante Asimilador, el 50% tiene una autoestima baja y un 44% una autoestima media.

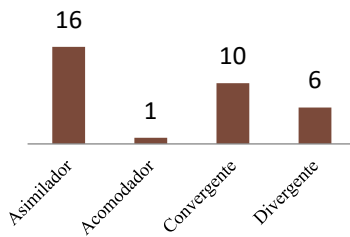


Fig. 3. Frecuencia de los estilos de aprendizaje de la muestra total.

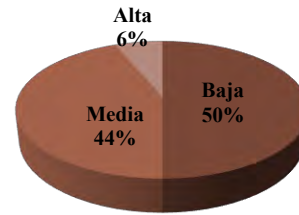
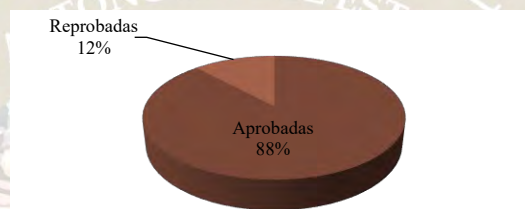


Fig. 4. Relación de la autoestima y el estilo de aprendizaje asimilador.

Siguiendo con los objetivos específicos propuestos, se trató de encontrar la relación entre el estilo de aprendizaje de Kolb (Asimilador) y la autoestima. Donde se encontró que el 18% de este grupo tiene las materias aprobadas y sólo el 12% obtuvo al menos una unidad de aprendizaje reprobada. (Ver Fig. 5)



Conclusión

En cuanto a la relación Estilos de Aprendizaje, Autoestima y Rendimiento Académico, podemos concluir que esta investigación educativa no nos permitió correlacionar las tres variables estudiadas. De acuerdo a los resultados obtenidos en este estudio, no podemos generalizar en cuanto a que los estudiantes que exhiben un mayor rendimiento académico tienden a caracterizarse por presentar mayores niveles de autoestima, ya que el rendimiento académico y la autoestima son multifactoriales en los que podemos nombrar aspectos de tipo social, físico, moral, sexual y cognitivo.

Como área de oportunidad, podemos utilizar otros instrumentos que nos permitan evaluar las tres variables y verificar mediante un proceso comparativo los nuevos resultados.

Referencias

- 1.- Fernández González, Olga María; Martínez-Conde Beluzan, Macarena y Melipillan Aranedo, Roberto. Estrategias de aprendizaje y autoestima: su relación con la permanencia y deserción universitaria. *estud. pedagóg.* [online]. 2009, vol.35, n.1, pp. 27-45. ISSN 0718-0705. <http://dx.doi.org/10.4067/s0718-07052009000100002>.
- 2.- http://www.milenio.com/firmas/maximiliano_gracia_hernandez/Desercion-universitaria-Mexico_18_559324103.html
- 3.- <http://noticias.universia.net.mx/actualidad/noticia/2014/01/16/1075574/desercion-escolar-mexico-provoca-perdidas-mas-34-millones-pesos.html>
- 4.- <http://www.ejournal.unam.mx/rfm/no53-5/RFM053000503.pdf>.
- 5.- Edel Navarro, R.: Factores asociados al rendimiento escolar. *Revista Iberoamericana de Educación* (ISSN: 1681-5653).
- 6.- http://publicaciones.anuies.mx/pdfs/revista/Revista74_S1A3ES.pdf
- 7.- Himmel, E. (2003). Evaluación de aprendizajes en la Educación Superior: Una reflexión necesaria. *Pensamiento Educativo*, 33, 199-211.
- 8.- <http://www.uv.es/uipd/cuestionarios/accesolibre/EAR.pdf>. Rosenberg, 1965, Atienza, Balaguer, & Moreno, 2000

RELACIÓN DE LA AUTOESTIMA EN EL ÉXITO ESCOLAR EN LOS ESTUDIANTES DE INGENIERÍA DE LA FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS DE LA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

Patricia Cristina Esquivel Ferriño; Gloria Pedroza Cantú; Rosa Elena Mata Martínez; Zita Mirthala Huerta Cerda. Universidad Autónoma de Nuevo León, Ave. Pedro de Alba s/n Cd. Universitaria, San Nicolás de los Garza, Nuevo León, México. E-mail. patycef@yahoo.com.mx

Resumen

Existe un alto nivel de deserción y de fracaso académico en las universidades el cual ha sido relacionado a varios factores, uno de ellos la baja autoestima. Se realizó un estudio descriptivo para determinar la correlación que existe entre el nivel de autoestima y el éxito escolar en dos grupos de estudiantes de los primeros semestres del área de ingeniería, utilizando un autoexamen de autoestima elaborado por el Dr. Cirilo Toro Vargas. Los resultados obtenidos muestran como la baja autoestima tiene una relación directa en el bajo rendimiento escolar.

Introducción

La universidad latinoamericana del siglo XXI no puede dejar de reconocer el compromiso que tiene con la sociedad es por eso que se encuentra en análisis constante de los factores que pueden afectar su misión propuesta.

Una de ellas es la llamada “masificación” entendida como la expansión numérica en la cual las instituciones de Educación Superior dejaron de ser consideradas de élite, para proliferar en los diversos estratos sociales de México, donde ya para el año 2011 la matrícula universitaria era de 3 millones 274 mil alumnos (1)(2)

Otros problemas actuales y también muy importantes son la calidad y la eficiencia educativa trayendo como consecuencia profesionistas de baja calidad y como resultado una desvaloración de los títulos profesionales e insatisfacción social y en este rubro quedan los actores principales del proceso de enseñanza-aprendizaje: los docentes y los estudiantes (3).

Las estadísticas actuales han mostrado un bajo rendimiento académico de los alumnos y aumento en la deserción académica universitaria (según la OCDE, solo el 38% de los estudiantes que ingresan a la universidad concluyen sus estudios) por tal motivo es considerado relevante indicar algunas causas que intervienen e influyen en el rendimiento académico con el fin de formular estrategias que minimicen esta situación. Estudios realizados han demostrado que factores en el éxito académico se encuentran: los hábitos de estudio, la autoestima, la formación académica profesional, la vocación profesional y la deserción (4).

El estudio se centra en la autoestima y el éxito académico como apoyo para evitar la deserción académica. Para Rogers (1991) la autoestima es un conjunto de percepciones que el sujeto señala y reconoce como descriptivo de sí. Valbuena (2002) va más allá ya que compromete a la universidad de estar al “tanto del nivel de autoconocimiento, autocontrol y autoestima del estudiante, para ayudarlo a apreciarse y asumir la responsabilidad de dirigir su vida y facilitarle así la armonía y convivencia con el ambiente y también la aplicación de destrezas cognitivas que le permitirán progresar en sus estudios universitarios” (5).

Objetivo

Evaluar si la autoestima repercute en el desempeño académico de los estudiantes de ingeniería de la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Autónoma de Nuevo León.

Metodología

La investigación ejecutada es descriptiva y correlacional. Es descriptiva por que se orienta a investigar como son y se manifiestan las variables investigadas: autoestima y rendimiento académico. Es correlacional por que busca determinar la relación significativa entre las variables autoestima y rendimiento académico. Se utilizaron dos muestras no probabilísticas formadas por estudiantes de los primeros semestres de la carrera de ingeniería industrial. Una muestra, formada por estudiantes que en el semestre anterior hubiesen reprobado por lo menos una materia y otra de estudiantes de la misma carrera que no tuvieran materias reprobadas.

Instrumentos

En éste estudio se utilizó el cuestionario de Autoestima elaborado por el Dr. Cirilo Toro Vargas, dicho instrumento consta de 42 reactivos con los cuáles los alumnos autoevalúan su grado de autoestima dividiéndose ésta en cuatro niveles de acuerdo al puntaje obtenido. Listado de alumnos con una o más unidades de aprendizaje reprobadas. Listado de alumnos regulares, sin unidades de aprendizaje reprobadas. Las categorías o niveles son autoestima alta negativa, autoestima alta positiva, autoestima baja positiva y autoestima baja negativa.

Resultados

La primera muestra de estudio se conformó por 212 estudiantes de la carrera de ingeniero industrial administrador (IIA), quienes se encontraban cursando en los semestres de primero a cuarto, cuyo promedio de edad fue de 19 años, y que no contaban con unidades de aprendizaje reprobadas.

En la Figura 1 se muestra la distribución en porcentajes de los niveles de autoestima obtenidos por los alumnos sin unidades de aprendizaje reprobadas. (ASUAR)

Porcentaje de los diferentes niveles de autoestima

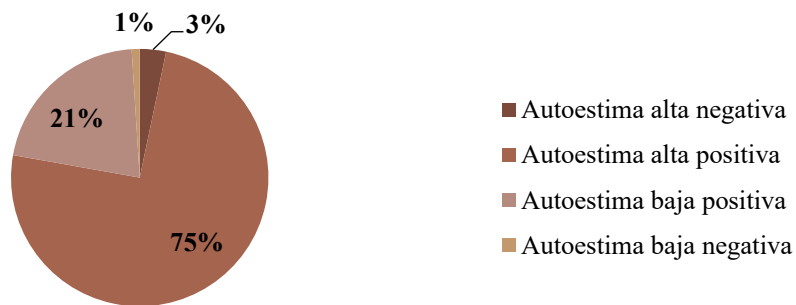


Figura 1. Niveles de autoestima obtenidos por los ASUAR.

Como se puede apreciar en la gráfica anterior para la primera muestra el 3.3% de los alumnos presentan una autoestima alta negativa, el 74.5% una autoestima alta positiva, el 21.2% una autoestima baja positiva y solamente el 1% una autoestima baja negativa.

La segunda muestra conformada por 112 estudiantes de la misma carrera, con un promedio de edad de 19 años, y que se encontraban cursando los semestres de segundo a quinto. Alumnos que además contaban con una o más unidades de aprendizajes reprobadas en el semestre cursado con anterioridad. (ACUAR)

Porcentaje de los diferentes niveles de autoestima obtenidos

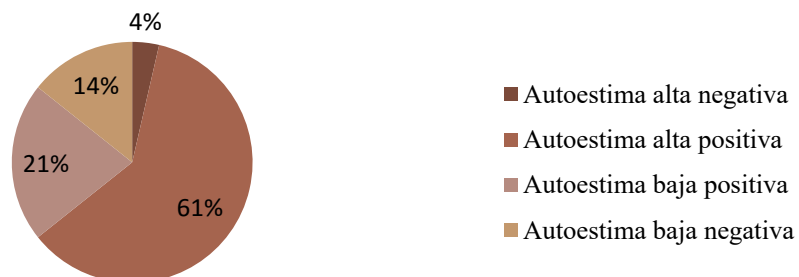


Figura 2. Porcentaje de los diferentes niveles de autoestima obtenidos por los ACUAR.

En la Figura 2 podemos observar que el 3.6% presenta autoestima alta negativa, el 60.7% autoestima alta positiva, el 21.4% autoestima baja positiva y el 14.3% presenta autoestima baja negativa.

Podemos darnos cuenta que los alumnos que no cuentan con materias reprobadas el 74.5% cuentan con una autoestima alta positiva, contra el 60.7% de los alumnos con una o más unidades de aprendizaje reprobadas.

Así mismo observamos que los ambo grupos de alumnos presentan valores similares en la autoestima baja positiva 21.2 y 21.4%.

De igual forma vemos que la autoestima alta negativa de los dos grupos presentan valores muy cercanos 3.3% en el primer grupo y 3.6% en el segundo grupo.

Una marcada diferencia se presenta en la autoestima baja negativa ya que el grupo ASUAR solo presenta el 1% contra el 14.3% que presenta el grupo ACUAR.

Discusión de los resultados.

Los resultados obtenidos en la aplicación del cuestionario de autoestima nos muestran que existe una relación entre la baja autoestima y el rendimiento académico en algunos de los estudiantes de ingeniería ya que se presenta un 13.8% menos de alumnos con autoestima alta positiva en los alumnos que reprobaban en relación a los alumnos que no reprobaban unidades de aprendizaje. Y hay un marcado incremento de autoestima baja negativa (14.3%) en los alumnos con unidades de aprendizaje reprobadas. Por lo que se considera que la baja autoestima es uno de los muchos factores que influyen en el bajo rendimiento académico de los alumnos.

A los alumnos con baja autoestima se les dificulta enfrentar las responsabilidades académicas, la falta de confianza en sí mismos disminuye la capacidad para tomar decisiones correctas y resolver de forma óptima los problemas que se les presentan, obteniendo así un bajo rendimiento escolar.

Por lo anterior podemos decir que existe una relación directa entre la autoestima alta y el éxito en el rendimiento académico para un porcentaje significativo de los estudiantes de ingeniería.

Conclusiones

La autoestima es un factor importante que influye en la formación académica de los estudiantes de nivel superior, una alta autoestima positiva es la responsable de un buen rendimiento académico. Por lo que las instituciones de educación superior además de instruir a los estudiantes, deben fomentar en ellos la autoconfianza logrando así formar individuos capaces de enfrentar todos los obstáculos que se le presenten, alcanzar las metas que se propongan y lograr el éxito académico deseado, que los llevará a ser excelentes profesionistas.

Referencias

- 1.-Algunos problemas de la educación superior en México* Antonio Gago Huguet**
http://publicaciones.anuies.mx/pdfs/revista/Revista58_S1A1ES.pdf
- 2.- La educación superior en México desde mediados del Siglo XX agosto 26, 2014 by [Ricardo Arturo Nieto Almaraz](#) [Leave a Comment](#).
<http://sociologos.com/2014/08/26/la-educacion-superior-en-mexico-desde-mediados-del-siglo-xx/>
- 3.- Relación entre rendimiento académico, hábitos de estudio y autoestima de alumnos universitarios. Enseñanza y Pedagogía en Perú. Resultados académicos. Técnicas de estudio y hábitos del estudiante. Autoestima del estudiante. Vocación profesional.
- 4.- Maximiliano Gracia. Deserción Universitaria.
http://www.milenio.com/firmas/maximiliano_gracia_hernandez/Desercion-universitaria-Mexico_18_559324103.html
- 5.- Núñez, F. C., & Urquijo, A. Q. (2012). Autoestima y rendimiento académico en estudiantes de enfermería de Poza Rica, Veracruz, México/Self-esteem and academic performance of nursing students in Poza Rica, Veracruz, Mexico. *Uni-pluri/versidad*, 12(1), 25.

LA ARGUMENTACIÓN COMO ESTRATEGIA DIDÁCTICA EN EL AULA ESCOLAR.

Myrna Teresa Carrillo Chávez, Elizabeth Nieto Calleja, Gisela Hernández Millán y Norma Mónica López Villa. Facultad de Química UNAM

myrnacch@yahoo.com.mx

Resumen

En este trabajo se presenta una propuesta didáctica utilizando el modelo de la *argumentación* como competencia a desarrollar en el aula escolar. El objetivo es que los docentes de ciencias, se familiaricen con esta forma de enseñar y la utilicen, como una estrategia para fomentar en los estudiantes la habilidad de usar pruebas y argumentar. Se presentan algunas de las actividades que se trabajaron con un grupo de profesores del nivel medio superior que imparten clases de ciencias en la Universidad Nacional Autónoma de México. UNAM.

Introducción

En la actualidad, la argumentación es una línea de investigación en donde participan muchos investigadores educativos, entre ellos podemos mencionar, a: Jiménez Aleixandre, Ma.Pilar ,(2009), Caamaño, Aureli. (2010), Toulmin (1993), SanMartí, Neus y Sardá Ana (2008). Revisando algunas de sus publicaciones hemos encontrado que existen diferentes formas de argumentar, dependiendo del contexto en el cual se aplique.

En Caamaño, Aureli. (2010), se menciona la problemática a la que nos enfrentamos la mayoría del profesorado de ciencias, cuando se trabaja de manera tradicional.

La ciencia es presentada muchas veces en el aula sin ninguna o muy pocas evidencias que fundamenten las afirmaciones que se realizan, provocando que los estudiantes no adquieran una idea adecuada de cómo se generan y fundamentan los conocimientos.

Ante esta situación, como docentes nos debemos de preguntar ¿Qué pretendemos como profesores?, a este respecto podemos decir que estamos de acuerdo con lo que se menciona en (Henao- Stipcich, 2008).

- *Hacer de las clases de ciencias el espacio para formar en la autonomía intelectual, espacio para preguntar, discutir, criticar y disentir; el lugar en el cual los y las estudiantes expresen y argumenten sus propias ideas en forma adecuada enseñar y aprender a razonar y a argumentar, en diversos contextos.*

Bajo este contexto, un grupo de profesoras de la Facultad de química de la UNAM convencidas de la importancia de la argumentación, y de que la ciencia avanza a través de ella, impartimos un curso a 30 profesores del nivel medio superior con el objetivo de que la utilicen como estrategia de enseñanza.

Desarrollo

Actividades individuales y por equipo en las que participaron los profesores

1. “Guía argumentativa”

Se presenta un video, en donde se muestra que un “globo se introduce en una botella”.

Se les solicita a los profesores que observen con detenimiento lo que sucede en el video y contesten la pregunta ¿por qué se mete el globo en el matraz?

Se trabaja de manera individual y después comparten sus respuestas con su equipo de trabajo.

La participación de todos los profesores y la comunicación de sus respuestas es muy importante para llegar a conclusiones argumentadas.

Se les proporciona una guía para reflexionar y organizar su respuesta, que contiene los siguientes rubros:

- a) Mi idea es:
- b) La evidencia que apoya mi idea es.....
- c) Esta evidencia apoya mi idea, porque...

- d) Los argumentos en contra de mi idea son....
 - e) ¿Cómo podría convencer a alguien que no me cree?
2. “Ejercicios de lectura“ para trabajar el uso de pruebas y la argumentación en el aula.

En esta actividad se les proporciona a los profesores una lectura para su análisis e identificación de pruebas que les permitan argumentar su respuesta.

Lectura del texto: ¿Es ese el cuerpo de Copérnico? Jiménez (2009)

Se trabaja en equipos de tres o cuatro profesores.

Se fomenta un espacio para la reflexión, y comunicación para llegar a conclusiones argumentadas.

3. Experimento: ¿por qué entra agua al matraz? Jiménez (2009)

Esta actividad se realiza como “experiencia de aula”, el ponente del curso la realiza enfrente de todo el grupo de profesores, les proporciona ciertas instrucciones para una mejor intervención y les solicita que contesten a la pregunta ¿Por qué entra agua al matraz?

Se fomenta la participación de todo el grupo y se van anotando las ideas principales que van surgiendo por parte de los profesores y se seleccionan las explicaciones más interesantes.

Se eligen dos o tres explicaciones y se les pregunta cuál de ellas es mejor?, de aquí parte el trabajo que tendrán que desarrollar los profesores para responder la pregunta inicial. Si ellos lo consideran necesario podrán repetir la experiencia con las variables que ellos consideren.

Es muy importante hacer énfasis en que la argumentación exige de los participantes una toma de posición. Puede estar implícita en la idea que se argumenta.

- Yo digo esto porque.....
- Pienso así teniendo en cuenta....
- Mi respuesta se basa en...

4. Lectura de un texto argumentativo

Se les da a leer un texto y se les solicita que identifiquen las siguientes partes de acuerdo al modelo de Toumlin modificado

1. Datos
2. Justificación
3. Fundamentación
4. Argumentación
5. Conclusión

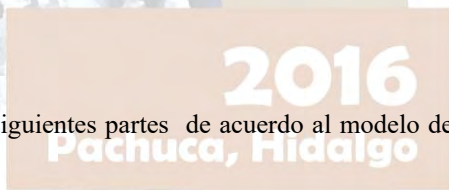
Texto: SanMartí, Neus y Sardá, Ana (2000)

El tiempo de conservación de los alimentos esterilizados es de varios meses porque con esta técnica se eliminan casi todos los microorganismos, ya que se calienta a temperaturas muy elevadas durante pocos minutos.

Por lo tanto, anulamos la posibilidad de que el alimento se pudra y se eche a perder; pero con este método se pueden destruir parte de las vitaminas y modificar los azúcares y las proteínas.

Otras técnicas de conservación que también modifican las características sensoriales y nutritivas de los alimentos, en cambio, necesitan un tiempo muy largo de preparación, como, por ejemplo, el salado de los jamones.

En conclusión, la esterilización es una buena técnica parra conservar los alimentos durante mucho tiempo, que cuesta poco de preparar, ya que no varía sus características, que tiene muy buena salida al mercado, y que gracias a ella podemos beber leche, por ejemplo, sin tener que ir a buscarla a la lechería cada día.



A los profesores se les proporciona la descripción de cada una de las partes para facilitarles la identificación de estos rubros dentro del texto.

Analizarla de acuerdo con. San Martí, Neus y Sardá, Ana (2000)

1. Datos: Son los hechos o fenómenos sobre el cual se construye el texto argumentativo: los suministrados y los obtenidos.
2. Justificación: es la razón principal del texto que permite pasar de los datos a la conclusión, el marco que valida.
3. Fundamentación: Conocimiento básico, teórico necesario
4. Argumentación: dar razones o argumentos que se construyen en relación a otros aspectos que dan más fuerza y criterios para la validación son la ventaja, el inconveniente y la comparación.
5. Conclusión: es el valor final que se requiere asumir a partir de la tesis inicial
6. Ejemplificación: es la relación entre la ciencia y la vida cotidiana Los conectores son del tipo argumentativo: causales, consecutivos, adversativos y condicionales.

Opción: Los profesores que presenten alguna dificultad para analizar el texto, pueden empezar con una guía más sencilla de construcción de un argumento. La cual debe contener.

Afirmación Pruebas o evidencias Razonamiento

Nota. En el poster que se presente en el Congreso se mostrará a detalle todas las actividades aquí mencionadas.

Comentarios finales

Los problemas reales presentan una complejidad que requiere primeramente del profesorado la habilidad de integrar conocimientos teóricos, con competencias como el uso de pruebas, la selección de datos, el análisis de los datos, o la construcción de explicaciones argumentadas.

Pudiera parecer más complicado trabajar de este modo que explicar los conceptos teóricos, sin embargo la disposición de los docentes inscritos en el curso por hacer cambios en su forma de enseñanza fue generalizada.

Referencias bibliográficas

1. Berta Lucila Henao¹ y Maria Silvia Stipcich² (2008), Educación en ciencias y argumentación: la perspectiva de Toulmin (1993), como posible respuesta a las demandas y desafíos contemporáneos para la enseñanza de las Ciencias Experimentales. Revista Electrónica de Enseñanza de las Ciencias Vol. 7 N°1
2. Caamaño, Aureli. (2010) Argumentar en Ciencias, Alambique No. 63
- 3 Jiménez Aleixandre, Ma.Pilar, et al. (2009) Actividades para trabajar el uso de pruebas y la argumentación en ciencias. Proyecto Mind the Gap.
4. Jiménez Aleixandre, Ma.Pilar. (2010) Argumentación y evaluación de explicaciones causales en ciencias. Alambique Didáctica de las Ciencias, No. 63
5. SanMartí, Neus y Sardá, Ana (2000), Enseñar a Argumentar Científicamente: Un reto de la clase de ciencias. *Enseñanza de las Ciencias*, 18(3), 405-422
6. Toulmin (1993), filósofo inglés y epistemólogo, aporta una visión de la argumentación desde la formalidad y la lógica.

ACONTECIMIENTOS PÚBLICOS DENTRO DE LA EVALUACIÓN EN QUÍMICA

Vianney González-López¹ y Yamir Bandala^{2,*}

¹Instituto de Ciencias Nucleares, UNAM, Circuito Exterior, Ciudad Universitaria, Coyoacán, 04510, México D.F., México.

²Departamento de Biotecnología e Ingeniería Química, 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

Habitualmente las evaluaciones en las materias afines al área química son una extensión de los ejercicios realizados en clase los cuales se enmarcan dentro de temáticas específicas de citada área, problemática que hace que los alumnos desconozcan la aplicabilidad de los conocimientos adquiridos. Ante esta situación, se propuso llevar a cabo una serie de evaluaciones diseñadas a partir de circunstancias públicas en donde los estudiantes aplican el razonamiento y la correlación y cuyos resultados positivos se presentan en este trabajo.

Introducción

La mayoría de las definiciones coinciden en que la evaluación del aprendizaje se basa en la recopilación de información para la emisión de un juicio valorativo, sin embargo, se ha perdido la comprensión de la extensión de tal concepto ya que se ha hecho popular la idea de que el proceso de evaluar es otorgar una calificación a través de la aplicación de un examen.¹

La popularidad de los exámenes se debe principalmente a que éstos garantizan equidad (los alumnos son medidos de la misma manera), a que son una buena manera de obtener información en un lapso corto de tiempo y porque es quizá una de las estrategias que el alumno toma realmente con seriedad. Sin embargo, la rapidez, comodidad y economía que presentan los exámenes han dejado de lado los aspectos fundamentales que debe tener toda evaluación:²

- *Tener carácter científico.* Los datos recopilados del instrumento de evaluación deben ser utilizados de forma adecuada para facilitar la emisión de juicios de valor y la toma de decisiones
- *Ser formativa.* Toda información que se obtenga de la evaluación debe ser orientada hacia la mejora
- *Ser sumativa,* es decir, se debe sumar y comprobar la información para mejorar de acuerdo con los intereses y necesidades de los beneficiarios
- *Ser comprensiva.* Tomar en cuenta los datos procedentes de la evaluación y del proceso para seleccionar aquello más útil
- *Permitir evaluar la evaluación* para asegurar la calidad

De este modo, han surgido diversas técnicas de evaluación alternativas al examen convencional entre las que destacan la técnica del *interrogatorio*, de *observación*, de *solicitud de productos* y de *resolución de problemas*. Particularmente, la técnica de resolución de problemas permite evaluar los conocimientos y habilidades adquiridos por el alumno tanto en el orden conceptual como procedimental, por lo que es una opción interesante para realizar evaluaciones dentro del área química. Desafortunadamente, varios de los planteamientos que se establecen en las materias químicas involucran situaciones específicas del área, es decir, se sitúan dentro de un contexto delimitado dificultando su comprensión, por lo que la mayoría de los estudiantes no relacionan el conocimiento adquirido con el resto de las materias, con su entorno o bien con situaciones de la vida cotidiana.

Ante esta problemática, hemos desarrollado una estrategia basada en las bondades de la técnica de resolución de problemas pero que favorece que los alumnos tengan un panorama mayor a la materia en cuestión haciendo uso del razonamiento y la correlación: el utilizar acontecimientos públicos. De esta forma, en este trabajo se presenta un ejemplo de evaluación exitosa aplicada en la materia de química analítica a partir de un hecho histórico, el cual se menciona más adelante. Tal propuesta de evaluación se está aplicando en otras materias químicas con resultados favorables.

Exposición

Se realizó una búsqueda en internet de aquellos escenarios de interés que no se delimitaran a problemáticas específicas dentro del área química. En una primera aproximación, se seleccionó como entorno la muerte de Napoleón Bonaparte para evaluar la comprensión de los conceptos básicos de química analítica.³ Así, previo a la evaluación, se proyectó un pequeño documental en video acerca de la vida de Napoleón y se realizaron varias preguntas generales para establecer el grado de conocimiento de la situación por parte de los alumnos. Posteriormente, para adentrar al alumno en el problema y así plantear la evaluación, se mostró una nota periodística ilustrativa que discutía la polémica alrededor de la causa real del fallecimiento de Napoleón.⁴ Finalmente, se llevó a cabo la evaluación a partir de una lectura proporcionada por el Profesor. Los resultados obtenidos de este procedimiento fueron comparados con aquellos recabados de un grupo de alumnos evaluados con un examen tradicional. La materia en ambos casos fue impartida por el mismo Profesor, abarcando los mismos temas, utilizando el mismo material didáctico, a alumnos del mismo nivel académico, de las mismas carreras profesionales, de la misma Institución y cuyas calificaciones fueron obtenidas con la misma lista de cotejo.

Fragmento de la lectura y evaluación:

“Después de su derrota en Waterloo en 1815, Napoleón fue exiliado en Santa Elena, una pequeña isla del océano Atlántico, en donde pasó los últimos seis años de su vida. En la década de 1960 se analizaron muestras del cabello de Napoleón y se encontró que tenían un alto nivel de arsénico, lo cual sugería que pudiera haber sido envenenado. El arsénico elemental no es peligroso, el veneno comúnmente utilizado es en realidad óxido de arsénico (III), As_2O_3 , un compuesto blanco que se disuelve en agua, no tiene sabor y es difícil de detectar si se administra durante largo tiempo.

En los inicios de la década de 1990, surgieron dudas acerca de la teoría de conspiración en la muerte de Napoleón debido a que se encontró que una muestra del papel tapiz de su estudio contenía arsenato de cobre ($CuHAsO_4$), un pigmento verde que se utilizaba comúnmente en aquella época. Se ha sugerido que el clima húmedo de Santa Elena promovió el crecimiento de moho en el papel tapiz. Para librarse del arsénico, el moho pudo haberlo convertido en trimetilarsina [$(CH_3)_3As$], un compuesto volátil y muy venenoso. La exposición prolongada a estos vapores pudo haber deteriorado la salud de Napoleón, lo que explicaría la presencia de arsénico en su cuerpo, aunque no haya sido la causa principal de su muerte. Esta teoría se apoya en el hecho de que los invitados asiduos de Napoleón sufrían trastornos gastrointestinales y otros síntomas de envenenamiento con arsénico, pero su salud mejoraba cuando pasaban varias horas trabajando en el jardín, el principal pasatiempo en la isla.^{3,5}

Discutir y resumir en un texto en qué parte de la lectura “¿Quién mató a Napoleón Bonaparte?” se hace alusión a los conceptos descritos a continuación justificando el porqué de dicha relación: analito, muestra, matriz, interferencia, etc.”

Resultados y discusión

Inicialmente, se desarrolló una actividad similar a la aquí presentada en un semestre previo a manera de prueba exploratoria sin que esta tuviera algún impacto directo en la evaluación de los alumnos. Al observarse una respuesta favorable por parte de los estudiantes así como una percepción positiva en cuanto a los resultados alcanzados, se optó por realizar el ejercicio en un semestre posterior pero ahora con una injerencia directa en la calificación parcial de la materia. Los parámetros de mejora se determinaron a partir de la calificación directa (sin contextos adicionales tales como puntos extra) lograda en la evaluación.

Para hacer más sencillo el análisis comparativo, los resultados de la evaluación fueron divididos en 4 grupos: con calificación menor a 70, con calificación entre 70-79, con calificación entre 80-89 y aquellos con calificación entre 90-100. La tabla 1 recoge los datos obtenidos del examen tradicional mientras que la tabla 2 recopila aquellos resultados de la situación desarrollada.

Tabla 1. Resultados conseguidos por el examen tradicional.

Grupo	%
≤ 69	20.0
70-79	22.5
80-89	45.0
90-100	12.5

Tabla 2. Resultados alcanzados por el escenario planteado.

Grupo	%
≤ 69	14.3
70-79	14.3
80-89	28.6
90-100	42.9

En un primer análisis, se observa una reducción en el porcentaje de alumnos con calificación inferior a 70 (de 20.0 a 14.3%) lo cual hace suponer que la actividad promovió el aprendizaje, sin embargo, la tendencia a destacar es que con el uso de esta herramienta de evaluación, hubo un mayor porcentaje de alumnos que lograron mejores calificaciones. Así por ejemplo, mientras que con el examen tradicional la mayoría de los alumnos alcanzaban calificaciones entre 80 y 90 (45%, tabla 1), con el escenario, el grueso de los alumnos lograron calificaciones de entre 90 y 100 (42.9%, tabla 2).

Estos resultados hacen suponer que el aprendizaje, retención y aplicación de conocimientos por parte de los alumnos es mayor si se emplean evaluaciones que involucran situaciones que les son familiares. Con base en los resultados, se piensa que el incremento en calificaciones es debido a que este método favorece el razonamiento por correlación en lugar de fomentar la memorización –y por consecuencia un probable olvido– como ocurre en un examen convencional. De esta forma, se presume que el empleo de contextos de naturaleza pública tiene efectos favorables en el aprendizaje.

A pesar de que los resultados son alentadores, se desconoce aún si los conocimientos adquiridos aplicando esta estrategia son retenidos por más tiempo respecto a aquellos alcanzados con un examen convencional, por lo que se propone realizar un seguimiento para tener una mayor certeza de un aprendizaje real consecuencia del uso de la técnica aquí presentada. Adicionalmente, para determinar si el número de tópicos presenta algún efecto (los resultados aquí mostrados corresponden a una evaluación parcial), se planea realizar el ejercicio pero en una evaluación final en donde se incluyan todos o la mayoría de los temas de un programa académico.

Conclusiones

Con base en los resultados descritos con anterioridad, se presume que la técnica de evaluación utilizando hechos públicos favorece el aprendizaje de las materias del área química, en este caso, química analítica. Un logro adicional es el que los alumnos se vean motivados por la materia puesto que este tipo de actividades les resultan estimulantes y por consecuencia interesantes. Estos resultados han impulsado que se extienda el uso de la técnica a otras materias relacionadas obteniendo hasta el momento logros favorables.

Bibliografía

1. P. M. González. *Rev. Cubana Educ. Med. Super.*, **2001**, *15*, 85-96.
2. A. B. Rotger. *Evaluación Formativa*. Madrid: Cincel, 1992.
3. a) P. Kintz, J. P.; Goullé, P. Fornes; B. Ludes. *J. Anal. Toxicol.*, **2002**, *26*, 584-585. b) R. Muci-Mendoza. *Gac. Méd. Caracas*, **2008**, *116*, 241-247. c) J. T. Hindmarsh; J. Savory. *Clin. Chem.*, **2008**, *54*, 2092-2093.
4. <http://www.dailymail.co.uk/sciencetech/article-2574655/Could-wallpaper-prove-Napoleon-MURDERED-D-cor-laced-toxic-arsenic-goes-auction.html>. Última fecha de consulta: 30 de junio de 2016.
5. R. Chang. *Química*, 9ª ed. México: Mc Graw Hill, 2007.

Agradecimientos

Vianney González agradece a la Universidad Nacional Autónoma de México, al Instituto de Ciencias Nucleares y a la DGAPA por la beca proporcionada (IN2015014). Yamir Bandala agradece al Tecnológico de Monterrey, Campus Estado de México por el apoyo y facilidades brindados principalmente al Departamento de Biotecnología e Ingeniería Química y a la Escuela de Diseño, Ingeniería y Arquitectura.



LA IMPORTANCIA DE LA NOTACIÓN EN LA ENSEÑANZA DE TERMODINÁMICA

Q. Abel Sánchez Bejarano¹ (abeldracko@gmail.com), I.Q. Ramiro Eugenio Domínguez Danache¹

M.C. Marco Antonio Uresti Maldonado¹ y M.C. Minerva Estela Téllez Ortiz¹

¹Facultad de Química, UNAM. Ciudad Universitaria 04510, Ciudad de México.

Los temas que se estudian en la asignatura de Termodinámica impartida en la Facultad de Química de la UNAM involucran el uso de notación específica para la comprensión del contenido de la materia. En este trabajo se establece el uso de una notación más completa como una mejora en la enseñanza de Termodinámica y que resulta una forma sencilla en que el alumno adquiera el conocimiento de la asignatura. Se seleccionó de diferentes referencias bibliográficas la notación más adecuada para ser empleada durante todo el curso. Es un hecho que intentar explicar un tema sin la notación adecuada les resulta confuso y de difícil comprensión a la mayoría de los estudiantes de segundo semestre de la Facultad.

Objetivos

1. Mostrar la importancia de usar una notación completa en la enseñanza de Termodinámica
2. Investigar, comparar y seleccionar de diferentes referencias bibliográficas la notación que resulte más adecuada para el curso de Termodinámica
3. Adoptar el uso único de una notación durante todo el curso y buscar que ésta sea congruente con la mayoría de los cursos precedentes y subsecuentes que estén relacionados con Termodinámica
4. Mejorar la enseñanza de Termodinámica mediante el uso de una sola notación con la cual los alumnos comprendan de una mejor forma los temas vistos en clase
5. Utilizar la notación como una manera de obtener información para la resolución de un problema concreto en el que los datos no estén totalmente explícitos

Introducción

Se entiende por notación a la representación simbólica de conceptos específicos, en donde toda disciplina que así lo requiera define su propia notación de acuerdo a las necesidades que se tengan y que por lo general, el establecer una notación que resulte útil requiere la convención de los autores involucrados en el tema. La representación que se usa en una notación consta principalmente de literales y símbolos únicos para cada concepto, dentro de la misma notación se evita repetir las representaciones ya usadas anteriormente.

La notación adecuada en cualquier asignatura resulta ser fundamental al momento de explicar un tema, esta idea se centra en que la notación es una de las formas en que se da la comunicación dentro y fuera del aula entre los seres involucrados en el proceso enseñanza-aprendizaje, por lo que es una de las maneras en que se transfiere la información entre el profesor y los alumnos, o bien, entre un libro y los estudiantes. Una mala notación o un mal uso de ella, dirige a la confusión y por ende a una mala comprensión de un tema, una notación puede ser ambigua si se define incorrectamente o si se usa de una manera indiscriminada, por tal razón su selección debe hacerse cuidadosamente.

En Termodinámica se asocia una única literal en la mayoría de los textos para representar a una propiedad específica, tal como volumen V , presión P , temperatura T , trabajo W , calor Q , entalpía H , energía interna U , entropía S , energía libre de Gibbs G y energía libre de Helmholtz A . El por qué son representadas estas propiedades con estas literales puede provenir de dos principales causas, la primera depende de cómo se escribe la palabra en el idioma de procedencia y la segunda del autor que propone la propiedad, por ejemplo: *temperature* es una palabra escrita en Francés, mientras que la energía libre de Gibbs recibe su nombre debido a su autor *Josiah Willard Gibbs*^[1].

Fue Gibbs quien menciona que en la notación está implícita una forma de comunicación, con la frase: “*Las matemáticas son un lenguaje*”. Debido a que las matemáticas se basan en una notación rigurosa el poder comprender los temas de esta disciplina necesita del conocimiento de ese lenguaje. Se sabe que Gibbs mencionó esta frase al final de un debate con académicos de la Universidad de Yale en New Haven, Connecticut. La interrogante en ese momento fue sobre cuál era la mejor disciplina para los alumnos, si estudiar una lengua clásica o estudiar matemáticas^[2].

Metodología

Se selecciona un tema del programa de estudios en donde se pueda ver la importancia del uso correcto de la notación (se escoge uno debido a que el tratar todos los temas impartidos en el curso conlleva a la redacción de un trabajo más extenso), el tema seleccionado es Termoquímica. En base al tema seleccionado se busca información sobre la notación usada en diferentes referencias bibliográficas, se compara y se escoge la más adecuada. El escoger la notación adecuada se basa en que ésta debe de ser lo más clara y completa posible de las disponibles entre las distintas opciones. Las opciones se refiere a la notación que usa el autor de cada referencia bibliográfica consultada para este trabajo (las referencias bibliográficas consultadas se centran principalmente en las recomendadas por el programa de la asignatura).

En la selección de la notación adecuada se busca que además sea única la asignación de literales para cada una de las variables involucradas en todos los temas del curso y que también sean congruentes con gran parte de los cursos precedentes y subsecuentes (esto para evitar que se repita la notación y no sea ambigua). De ser necesario y posible se mejora la notación buscando en todo momento que sea más clara y completa. Ya con la notación adecuada, se le explica al alumno lo que significa cada termino, símbolo, literal, etc., cómo se usa la notación y qué información adicional puedo obtener de ella, esto se hace en el momento justo en que es presentado el tema que involucra esa notación (en este trabajo nos limitamos a ejemplificar todo esto en el tema de Termoquímica).

Resultados

Entre todos los temas a revisar en el programa de estudios de la asignatura^[3], se encuentran dos de ellos que son semejantes en cuanto al contenido y que resultan ser de suma importancia para todo profesionista de la Química, los cuales se tratan en las unidades 3 y 4, los temas respectivamente son los siguientes: **3.4 Aplicación de la primera ley en procesos químicos** y **4.5 Cálculo del cambio de entropía en reacciones químicas**. Ambos temas corresponden al área de la Termoquímica y consisten en obtener el ΔH y ΔS (entre algunas otras cuestiones) para procesos químicos, es decir, reacciones químicas. El cómo calcular estas funciones de estado se encuentra en la mayoría de los libros de Fisicoquímica y de las diferentes referencias bibliográficas consultadas^[2,4,5,6] se escogen las siguientes dos definiciones:

$$\Delta H_T^\circ = \sum_i \nu_i H_{m,T,i}^\circ$$

$$\Delta S_T^\circ = \sum_i \nu_i S_{m,T,i}^\circ$$

Estas expresiones corresponden a las ecuaciones (5.3) y (5.36) respectivamente, en la referencia^[4] de la cual se toman. La notación en estas dos ecuaciones puede resultar ambigua, por lo que se propone ser mejorada de la siguiente manera:

$$\Delta_r H_{m,T}^\circ = \sum_i \nu_i H_{m,T,i}^\circ$$

$$\Delta_r S_{m,T}^\circ = \sum_i \nu_i S_{m,T,i}^\circ$$

El agregar los subíndices r y m en las ecuaciones anteriores aclara que el cálculo se refiere a una reacción química y que el resultado estará dado en términos molares. Sin embargo, es común que los coeficientes estequiométricos de los reactivos no sean considerados con signo menos, lo que proporciona un resultado

incorrecto en el cálculo debido a que en vez de restarse se suman equivocadamente los términos que corresponden a los reactivos. Por lo que esta notación sigue siendo ambigua y se propone que se utilicen las siguientes expresiones:

$$\Delta_r H_{m,T}^\circ = \left(\sum_i v_i H_{m,T,i}^\circ \right)_{\text{Productos}} - \left(\sum_j v_j H_{m,T,j}^\circ \right)_{\text{Reactivos}}$$

$$\Delta_r S_{m,T}^\circ = \left(\sum_i v_i S_{m,T,i}^\circ \right)_{\text{Productos}} - \left(\sum_j v_j S_{m,T,j}^\circ \right)_{\text{Reactivos}}$$

En estas dos expresiones la notación propuesta establece que a la suma de los términos de todas las especies químicas i presentes (las cuales son productos) se le ha de restar la suma correspondiente de los términos de todas las especies químicas j presentes (las cuales son reactivos). Ahora bien, la manera en que se obtiene el $\Delta_r H_{m,T}^\circ$, el $\Delta_r S_{m,T}^\circ$ e inclusive el $\Delta_r G_{m,T}^\circ$, en un principio sigue el mismo razonamiento y la misma secuencia de cálculo, por lo que se propone una sola expresión con la cual poder calcular cada una de estas funciones de estado, en donde la notación es clara y proporciona información al respecto:

$$\Delta_r \Psi_{m,T}^\circ = \left(\sum_i v_i \Psi_{m,T,i}^\circ \right)_{\text{Productos}} - \left(\sum_j v_j \Psi_{m,T,j}^\circ \right)_{\text{Reactivos}}$$

$$\Psi = \{H, S, G\}$$

Basta con cambiar de variable en la expresión para obtener la ecuación con la que se ha de calcular cada una de las funciones de estado denotadas en el conjunto $\{H, S, G\}$, es decir, ψ puede ser H o S o G . Hay que destacar que para el cálculo correspondiente del $\Delta_r H_{m,T}^\circ$ y $\Delta_r G_{m,T}^\circ$ se utilizan respectivamente valores de $\Delta_f H_{m,T}^\circ$ y $\Delta_f G_{m,T}^\circ$ en vez de valores absolutos de H y G , mientras que para el $\Delta_r S_{m,T}^\circ$ se emplean valores absolutos de S (entropías convencionales). El que se puedan utilizar valores absolutos de S es consecuencia de aplicar la Tercera Ley de la Termodinámica, la cual permite obtener valores absolutos de S a cualquier otra temperatura a partir de tomar el cero en la escala Kelvin como referencia.

Los valores absolutos de H y G no son posibles de determinar, mientras que los valores de $\Delta_f H_{m,T}^\circ$ y $\Delta_f G_{m,T}^\circ$ se obtienen fácilmente a partir de considerar una reacción de formación la cual involucra elementos en su estado de referencia (el estado más estable del elemento a la temperatura T). La expresión anterior, describe el uso de valores absolutos de H , S y G pero no el uso de $\Delta_f H_{m,T}^\circ$ y $\Delta_f G_{m,T}^\circ$ y por tal razón aún seguiría siendo ambigua esta notación para el cálculo de estas funciones de estado. Para que se describa correctamente el cálculo de estas funciones de estado se propone la siguiente expresión

$$\Delta_r \Psi_{m,T}^\circ = \left(\sum_i v_i \Psi_{m,T,i}^\circ \right)_{\text{Productos}} - \left(\sum_j v_j \Psi_{m,T,j}^\circ \right)_{\text{Reactivos}}$$

$$\Psi = \{H, S, G\}$$

$$\psi = \{\Delta_f H, S, \Delta_f G\}$$

Nótese que ahora en la expresión hay dos conjuntos, el primero involucra Ψ (psi mayúscula) y el segundo ψ (psi minúscula). En esta expresión, el sustituir una variable del conjunto Ψ debe estar relacionada con una única variable del conjunto ψ , es decir, para obtener el $\Delta_r H_{m,T}^\circ$ debe usarse el $\Delta_f H_{m,T}^\circ$ en el cálculo y esto implica que el primer elemento del conjunto Ψ está relacionado con el primer elemento del conjunto ψ . Es así que elemento a elemento de cada conjunto está relacionado directamente de la siguiente manera: el primero con el primero, el segundo con el segundo y el tercero con el tercero (esta lógica puede ser intuitiva sin necesidad de hacer operaciones entre conjuntos).

A la expresión anterior se le puede agregar un elemento más a cada conjunto para obtener el $\Delta_r C_{P,m,T}^\circ$, debido a que el cálculo sigue la misma lógica. Este cálculo es necesario para la Ley de Kirchhoff cuando se hace una reacción a otra temperatura, la cual implica un calentamiento a presión constante. En este caso el C_P es función de la temperatura y dependiendo del intervalo de temperatura en cual se este trabajando puede ser tomado como constante su valor, sin embargo, el cálculo del $\Delta_r C_{P,m,T}^\circ$ no se ve afectado por esta condición. El motivo es porque independientemente de cómo sea la función que describe al C_P el cálculo del $\Delta_r C_{P,m,T}^\circ$ seguirá siendo la resta de productos menos reactivos, por tal razón se propone la siguiente expresión, la cual nombramos *Ecuación Termoquímica*

$$\Delta_r \Psi_{m,T}^\circ = \left(\sum_i v_i \Psi_{m,T,i}^\circ \right)_{\text{Productos}} - \left(\sum_j v_j \Psi_{m,T,j}^\circ \right)_{\text{Reactivos}}$$

$$\Psi = \{H, S, G, C_P\}$$

$$\psi = \{\Delta_f H, S, \Delta_f G, C_P\}$$

Con la sustitución de elemento a elemento en la expresión anterior es posible calcular cada una de las distintas propiedades representadas en la notación. Ahora bien, ya que se ha seleccionado la notación adecuada y además que ha sido modificada para ser más completa, la mejora en la enseñanza vendrá dada en cómo se explica dicha ecuación, porque bien podría no ser tan clara esta nueva expresión para el alumno. Una explicación sencilla de la expresión anterior sería la siguiente:

- 1) El cambio en las propiedades que pueden ser calculadas a partir de la expresión son: entalpía, entropía, energía libre de Gibbs y capacidad térmica.
- 2) Todos los cálculos que se obtengan de la expresión se han de referir a procesos químicos, denotado con el subíndice r , es decir, se obtiene el cálculo de cada propiedad para la reacción que se este llevando a cabo.
- 3) Todos los cálculos que se obtengan de la expresión están dados en términos molares, denotado con el subíndice m , es decir, el resultado del cálculo estará dado por mol de sustancia.
- 4) Todos los cálculos que se obtengan de la expresión se hacen a un valor constante T de temperatura, denotado con el subíndice T , a excepción del $\Delta_r C_{P,m,T}^\circ$ en donde resulta ser ambigua la notación debido a que involucra un cambio de temperatura (en este caso el subíndice T estaría de sobra, pero la expresión cumple bien el cálculo requerido).
- 5) Todos los cálculos que se obtengan de la expresión se hacen a un valor constante P de presión, dicho valor corresponde al estado normal y actualmente es de 1 bar, denotado con el superíndice grado (°).
- 6) El cálculo con la expresión siempre será productos menos reactivos en donde se considera el valor absoluto para todos los coeficientes estequiométricos (denotados con \square), lo que bien puede ser ignorado debido a que pocos manejan como negativos a los coeficientes estequiométricos para los reactivos.
- 7) Para el caso de productos: la suma corre en i , donde i representa todas la especies químicas que sean productos. Para el caso de reactivos: la suma corre en j , donde j representa todas las especies químicas que sean reactivos. Se cumple siempre para una reacción química que $i \neq j$, es decir, una misma especie química no puede ser reactivo y producto al mismo tiempo en la misma reacción.

El emplear la *Ecuación Termoquímica* implica la explicación pertinente de esta (una sugerencia se mostró anteriormente). Ahora bien, la expresión puede ser presentada a los alumnos y mostrar su uso mediante el desarrollo para cada una de las propiedades con una reacción hipotética, por ejemplo: $aA + bB \rightarrow cC + dD$, donde las letras minúsculas corresponden a los coeficientes estequiométricos y las letras mayúsculas corresponden a las especies químicas. Al mismo tiempo ir explicando término a término conforme se hace

el desarrollo para una mejor comprensión del cálculo que se quiere realizar. Además explicar que la notación empleada proporciona información adicional al respecto y que es relevante para el cálculo, información como: se trata de un proceso químico, es una cantidad molar, es a una temperatura dada y es en el estado normal de presión.

Conclusiones

El desarrollo de la notación final alcanzada en la *Ecuación Termoquímica* se hizo desde la búsqueda, comparación, selección y modificación de la notación empleada en el tema seleccionado en este trabajo entre las diferentes referencias bibliográficas consultadas. Todo este desarrollo muestra la importancia de usar una notación completa en el curso de Termodinámica, debido a que es imprescindible hablar el mismo lenguaje (notación), para lograr que el alumno tenga una mejor comprensión del tema y que se apoye de la misma notación ya que esta proporciona información en la resolución de un problema determinado.

Si bien, la expresión final posee una notación más completa su uso debe ser establecido durante todo el curso y además tratar que se siga presente en cursos subsecuentes. La expresión final resulto ser ambigua para uno de los cálculos definidos, sin embargo, no resulta tan relevante debido a que el mismo cálculo puede prescindir de la notación estricta en ese momento. La mejora en la enseñanza radica en que la notación es clara y completa lo que ayuda al alumno a comprender mejor un tema, además que el uso único de esta notación durante todo el curso garantiza que se de una comunicación efectiva entre el profesor y todos los estudiantes. Un factor que quizá no se contempla, es que el alumno no adopte esta notación y que le sea más cómodo usar menos términos y menor número de símbolos, sin embargo, estará generando su propio razonamiento el cual le ayude a resolver los problemas sobre el tema.

La mentalidad que adquiere un alumno durante semestres más avanzados en la Facultad le sirve para identificar las variables sin un uso tan estricto de la notación, sin embargo, en los primeros semestres resulta útil y cómodo el emplear una notación rigurosa con la cual entienden cada una de las variables y no se confundan entre todas ellas.

Pachuca, Hidalgo

Agradecimientos

En especial a los profesores Marco Uresti, Ramiro Domínguez y Minerva Téllez, por su atención y apoyo en todo momento de mi actual formación. Así también, a la Facultad de Química y a la Universidad Nacional Autónoma de México.

Referencias

- [1] Rubín Battino, Laurence E. Strong and Scott E. Wood. *A Brief History of Thermodynamics Notation*. Journal of Chemical Education Vol. 74 No. 3 March 1997.
- [2] Raymond Chang. *Fisicoquímica para las ciencias químicas y biológicas*. 3ª Edición, McGraw-Hill. México 2008.
- [3] Programa de la asignatura disponible en: http://www.quimica.unam.mx/IMG/pdf/1212Termodinamica_Q.pdf (última apertura el 30 de junio de 2016).
- [4] Ira N. Levine. *Fisicoquímica*. Volumen 1, 5ª Edición, McGraw-Hill. España 2004.
- [5] Thomas Engel and Philip Reid. *Química Física*. Pearson. Madrid 2006.
- [6] David W. Ball. *Fisicoquímica*. Thomson. México 2004.

PROPUESTA DE ABORDAJE EXPERIMENTAL PARA LA QUÍMICA DE GRUPOS FUNCIONALES

Nancy Romero Ceronio, José del Carmen Méndez Moreno, Luis Fernando Roa de la Fuente, Cuauhtémoc Alvarado Sánchez, Carlos Ernesto Lobato García. División Académica de Ciencias Básicas. Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. Km. 1 Carretera Cunduacán-Jalpa de Méndez. Col. La Esmeralda. Cunduacán, Tabasco, México. Correo electrónico: nancy.romero@ujat.mx

Resumen

Se presenta una colección de experiencias de laboratorio viables para el desarrollo de habilidades y la comprensión de la química de los grupos funcionales. Son experimentos que pueden en las condiciones materiales y de infraestructura con las que se cuenta en la DACB-UJAT. Se incluyen tanto aspectos de contextualización preliminar como ejercicios de metacognición final que permitan un aprendizaje significativo. Se cuidó en lo posible proponer experimentos eco-amigables. Con esta propuesta se apoya a una mejor planeación en la administración de los laboratorios de docencia de la institución.

Introducción

En el proceso de aprendizaje de las ciencias, ha sido preocupación constante lograr que el mismo vaya más allá de la recopilación simple de datos. Se espera que como resultado del aprendizaje se integren y articulen conceptos que permitan su aplicación para la resolución de problemas complejos. (Merino & Herrero, 2007).

En este tenor, el aprendizaje de la química no puede estar desligado de actividades experimentales, cuya presencia puede darse a diferentes niveles, con variantes en su estrategia y para la aproximación hacia diversos objetivos. De hecho, Caamaño (2005), presenta una tipología en donde clasifica los diferentes tipos de trabajos experimentales que se aplican en el aprendizaje de las ciencias. Así existe un grupo de experiencias que sirve para poner en evidencia y ayudar a percibir los fenómenos de la naturaleza; Por otro lado, están los denominados experimentos ilustrativos, que están enfocados a la interpretación de los fenómenos; también se encuentran los ejercicios prácticos, que buscan sobre todo la adquisición de habilidades en el manejo de procedimientos experimentales y por último, se hallan los trabajos de investigación, los cuales son de carácter inter o multidisciplinario y tienden a generar una perspectiva holística para el abordaje de situaciones complejas.

En el caso de la Licenciatura en Química que se imparte en la División Académica de Ciencias Básicas de la Universidad Juárez Autónoma de Tabasco (DACB-UJAT), mediante los procesos de reestructuración curricular se ha avanzado significativamente en dar a las actividades prácticas su debida importancia. En este sentido, actualmente se incluyen laboratorios unificados para las diferentes líneas curriculares del programa educativo, los cuales conjuntan aspectos teóricos de dos o más disciplinas para llevarlos a la práctica mediante la ejecución de experiencias en laboratorio que resulten más enriquecedoras. Cabe señalar que en el diseño curricular de estos laboratorios se fundamentaron sus esquemas de evaluación y acreditación, que necesariamente son distintos a los de las clases teóricas convencionales. Además de esta revalorización de la formación experimental del químico, el objetivo de incluir a los laboratorios unificados se dirigió también a la optimización de recursos, para hacer más eficiente el uso de las instalaciones, equipo, materiales y reactivos (UJAT, 2010).

En la línea curricular de Química Orgánica, se encuentra incluida la asignatura de “Laboratorio de Química Orgánica 2”, que se concibió como un espacio experimental para “desarrollo de habilidades en operaciones básicas necesarias para el trabajo en un laboratorio de química orgánica, así como la realización de experiencias que le lleven a comprender y a involucrarse en los aspectos químicos (preparación, identificación y transformación) de los diferentes grupos funcionales” (Romero-Ceronio, 2010). Este contexto dio pauta para la realización de la propuesta de actividades experimentales que aquí se presenta. En la misma se enfocó el abordaje de los contenidos disciplinares necesarios para la comprensión de la química de los grupos funcionales mediante la selección, adecuación e implementación de experiencias de laboratorio integradas en un documento que sirva de orientación tanto a docentes y alumnos para una mejor consecución de los objetivos que se persiguen con esta asignatura.

Exposición

La integración de esta propuesta consta de 16 experimentos, los cuales están contemplados para realizarse a lo largo de las 16 semanas que tiene como duración un ciclo escolar en la UJAT. Los primeros cinco experimentos cubren aspectos relacionados con operaciones básicas en química orgánica como son: destilación por arrastre de vapor, destilación a presión reducida, métodos cromatográficos y métodos espectroscópicos. Los once experimentos restantes cubren aspectos relativos a la química de diferentes grupos funcionales como son: reacciones de oxidación de alcoholes, identificación del grupo carbonilo, reacciones de derivados de ácidos carboxílicos y síntesis de colorantes. El listado de experimentos propuestos en esta propuesta se presenta en la siguiente tabla.

Experimento No. 1	Destilación de limoneno por arrastre de vapor
Experimento No. 2	Destilación a presión reducida o a vacío
Experimento No. 3	Determinación de los componentes de la cafiaspirina por cromatografía en capa fina.
Experimento No. 4	Separación de la cafeína y el ácido acetilsalicílico de tabletas, por cromatografía en columna.
Experimento No. 5	Caracterización por métodos espectroscópicos
Experimento No. 6	Oxidación de ciclohexanol a ciclohexanona
Experimento No. 7	Obtención de n-butiraldehído por oxidación de n-butanol
Experimento No. 8	Identificación de aldehídos y cetonas
Experimento No. 9	Obtención de ácidos carboxílicos: reacción del haloformo a partir de metilcetonas: obtención del ácido benzoico
Experimento No. 10	Reacción de Cannizzaro
Experimento No. 11	Síntesis de derivados de ácidos carboxílicos: obtención de un éster: benzoato de metilo
Experimento No. 12	Síntesis de derivados de ácidos carboxílicos: obtención del anhídrido ftálico
Experimento No. 13	Síntesis de derivados de ácidos carboxílicos: obtención de un amida: acetanilida
Experimento No. 14	Formación de cumarinas: obtención de 7-hidroxi-4-metilcumarina (β -metilumbeliferona)
Experimento No. 15	Síntesis de índigo: 2-(1,3-dihidro-3-oxo-2-H-indol-2-ilideno)-1,2-dihidro-3-H-indol-3-ona
Experimento No. 16	Sal de diazonio: naranja II

Discusión de Resultados

Un aspecto importante considerado para la implementación de este conjunto de experimentos fue valorar su viabilidad dentro de las instalaciones y con los recursos con los que se cuenta en la DACB-UJAT. Por lo que cada experimento se reprodujo en las condiciones de los laboratorios de docencia de la institución con los materiales y reactivos existentes. Este proceso permitió a su vez desarrollar material audiovisual (fotos y videos) de los experimentos ejecutados; este material didáctico se contempla como apoyo para docentes y alumnos. Además, se unificó el formato de presentación de los experimentos con la finalidad de contar con un documento estandarizado en su presentación y propio de la Licenciatura en Química.

En general los experimentos guardan un esquema general de presentación, donde se incluyen: introducción; objetivo; actividades previas que involucran cálculos estequiométricos (cuando son pertinentes), búsqueda

e integración de una tabla de propiedades de reactivos; cuestionario preliminar cuyo fin es dar contexto a la actividad experimental; listado de materiales y reactivos; desarrollo experimental; elaboración de diagrama de flujo; espacio para observaciones, resultados y conclusiones; cuestionario final encaminado a desarrollar actividades de metacognición con respecto al proceso experimental realizado y al final se incluye una bibliografía básica de consulta.

Un aspecto importante que se consideró en la implementación de los experimentos fue modificar o adaptar las actividades tomando en consideración aspectos relacionados con la química verde, para de esta forma tratar de atenuar el impacto ambiental que se genera. De esta forma se proponen experiencias a pequeña escala, con reacciones en ausencia de disolvente, empleando energías alternativas de activación y usando disolventes de baja toxicidad.

Cabe señalar que además de los experimentos propuestos, se incluyó un apartado inicial donde se establecen los lineamientos generales de trabajo en el laboratorio, se indican las precauciones para el manejo de reactivos y las consideraciones para el manejo adecuado de los distintos tipos de residuos que se generan en las actividades experimentales.

Finalmente y como apoyo a las actividades administrativas del laboratorio, se incluyó un estimado de reactivos, materiales y equipo necesario para el desarrollo de todas los experimentos propuestos, con el objetivo de facilitar el proceso de planeación de requerimientos de insumos para el laboratorio.

Materiales y Métodos

Para el proceso de construcción de esta propuesta se trazó un esquema de trabajo en las siguientes etapas: 1) Análisis de contenidos de las asignaturas teóricas relacionadas con el Laboratorio de Química Orgánica 2. 2) Búsqueda y selección de experimentos y análisis de su viabilidad. 3) Implementación de las experiencias de laboratorio seleccionadas, procurando realizar modificaciones hacia condiciones ambientalmente más amigables tales como: reducir cantidades, evitar uso de disolventes o emplear energías alternativas de activación como mecánica o microondas. 4) Elaboración del documento final con un formato uniforme y con información adicional útil para la implementación en el laboratorio de docencia de la DACB-UJAT.

Conclusiones

La presente integración de experimentos para Laboratorio de Química Orgánica 2, representa una opción viable de ejecutarse en las condiciones materiales y de infraestructura con las que se cuenta en la DACB-UJAT. Las actividades experimentales no se reducen a la presentación de procedimientos sino que incluyen actividades de contextualización previas y de metacognición final con el objetivo de potenciar el aprendizaje significativo por parte de los estudiantes. Desde el punto de vista administrativo, esta propuesta permite una mejor planeación del proceso de adquisición de consumibles y del mantenimiento de material y equipo de laboratorio.

Bibliografía

- Caamaño A. (2005). Trabajos prácticos investigativos en química en relación con el modelo atómico-molecular de la materia, planificados mediante un diálogo estructurado entre profesor y estudiantes. *Educación Química*. 16(1): 10-19.
- Merino J. M., Herrero, F. (2007). Resolución de problemas experimentales de Química: una alternativa a las prácticas tradicionales. *Revista Electrónica de Enseñanza de las Ciencias*. 6(3): 630-648.
- Romero Ceronio N., Gómez Rivera A., Lobato García C. E., Roa de la Fuente L. F., Magaña Mena I. (2010). Programa de la Asignatura Laboratorio de Química Orgánica 2. *Plan de Estudios de la Licenciatura en Química*. Villahermosa: UJAT.
- UJAT (2010). Explicación del Plan de Estudios. *Reestructuración del Plan de Estudios de la Licenciatura en Química*. (65-66). Villahermosa: UJAT.

ESPECTROSCOPIA INFRARROJA A NIVEL TEÓRICO, COMO TÉCNICA PARA LA INTEGRACIÓN EN LA ENSEÑANZA-APRENDIZAJE

René G. Escobedo González¹, **Judith García Arellanes**², Ma. Del Pilar Castañeda Arriaga², Juan M. Aceves Hernández², Ma. Inés Nicolás-Vázquez².

¹Instituto de ciencias biomédicas, Universidad Autónoma de Ciudad Juárez. ²Departamento de Ciencias Químicas, Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán, Universidad Nacional Autónoma de México, Cuautitlán Izcalli, Estado de México 54714. Correo: maestra3judithgarcia@hotmail.com

Resumen

El objetivo de este trabajo es contribuir al mejoramiento de la enseñanza-aprendizaje de la técnica espectroscopía infrarroja mediante el desarrollo de un manual de prácticas que permitan al alumno determinar, visualizar e interpretar espectros Infrarrojo y los modos vibracionales a nivel teórico. El estudiante correlacionará los espectros teóricos con lo reportado a nivel experimental de las moléculas propuestas. Esta metodología teórica permitirá de una manera amigable e interactiva integrar los fundamentos y la parte experimental de la espectroscopía infrarroja. **FESC-PIAPIME 2016 ID 2.12.01.16.**

Introducción

La espectroscopía infrarroja es una técnica de amplia utilización en química para la determinación de grupos funcionales en sistemas moleculares¹. Por lo que es de gran importancia en análisis cualitativo. Esta espectroscopia se basa en la absorción de la radiación infrarroja por las moléculas, produciéndose dos modos principales de vibración, alargamiento y flexión. La longitud de onda de cada modo de absorción es función de la masa relativa de los átomos y fuerza de los enlaces. La asignación de frecuencias características de alargamiento y flexión a grupos funcionales son específicos. La espectroscopía Infrarroja tiene aplicaciones en la industria farmacéutica²⁻³, industria química-petroquímica⁴, industria alimentaria⁵⁻⁶, toxicología forense⁷, polímeros⁸, mineralogía⁹, microbiología¹⁰⁻¹¹, ambiental¹² etc., por lo tanto su importancia es relevante.

Por otro lado, el desarrollo y uso de las computadoras en el mundo de la química ha crecido en los últimos años y por lo tanto se han convertido en una herramienta para el estudio y comprensión de los sistemas químicos. Su uso abarca desde la creación y administración de bases de datos a la simulación computacional a escala atómica de procesos químicos y físicos. En las últimas tres décadas la química computacional ha evolucionado hasta convertirse en una potente herramienta que no solo permite a los investigadores racionalizar los resultados extraídos de la experimentación, sino también obtener un tipo de información absolutamente inasequible para las metodologías experimentales. La calidad de los resultados obtenidos ha permitido que las técnicas computacionales se hayan generalizado a diversos campos de la Química. La información teórica no solo es un complemento a los datos experimentales, sino que también es una fuente independiente de información acerca de estructuras moleculares, información vibracional entre otros.

Considerando la importancia de las diversas técnicas espectroscópicas, la espectrofotometría de absorción en el quehacer científico, docencia y laboral; y el uso de programas de química especializado, es posible realizar la determinación de espectros de Infrarrojo de diferentes moléculas. Las diferentes carreras a nivel licenciatura de la FESC, en sus diferentes programas de estudio de los respectivos planes; estudian esta metodología, pero en ocasiones por falta de equipo es imposible que el alumno interactúe con esta técnica. Por lo tanto, En este trabajo se desarrolla un manual de prácticas de infrarrojo a nivel teórico, como una alternativa o parte complementaria a la parte experimental.

Metodología teórica: El trabajo consiste en la selección de 10 moléculas, con una diversidad estructural que permite ejemplificar las bandas de los grupos funcionales en las distintas zonas del espectro de infrarrojo estudiado (600 a 4000 cm^{-1}) y que a su vez presentan en la literatura sus espectros a nivel experimental. Además se consideró aquellas moléculas cuya complejidad estructural permitan optimizar los tiempos de cómputo al hacer trabajadas por los estudiantes.

Resultados y discusión: El presente trabajo reporta 10 prácticas de espectroscopia infrarroja a nivel teórico, las cuales apoyadas con el visualizador *Gaussview* permite identificar los diferentes modos vibracionales de los enlaces. El manual planteado sigue la propuesta de Hornback¹³, en la cual el espectro de infrarrojo la divide en zonas: Zona del hidrógeno (4000-2500 cm^{-1}), zona del triple enlace (2300 a 2000 cm^{-1}) y la zona del doble enlace (1900-1500 cm^{-1}); con base a esto se han desarrollado las practicas correspondientes a compuestos con bandas características en cada zona. Un ejemplo de los espectros infrarrojos por zona se muestra a continuación comparado con los espectros experimentales obtenidos de la base de datos Spectral Database for organic compounds¹⁴.

Los espectros teórico y experimental para el octano son mostrados en la Figura 1, los cuales guardan entre ellos una gran similitud, observándose un desplazamiento de las bandas calculadas teóricamente a número de ondas mayores, resultado de una sobreestimación propia del método utilizado para el cálculo. Las bandas de los hidrógenos alifáticos del octano pueden ser identificados y permite la asignación de las bandas fácilmente. Adicionalmente se calcularon los espectros para un alcohol y una amina con la finalidad de que por comparación los estudiantes puedan ver el efecto de la hibridación y electronegatividad sobre la posición de las bandas en el espectro infrarrojo.

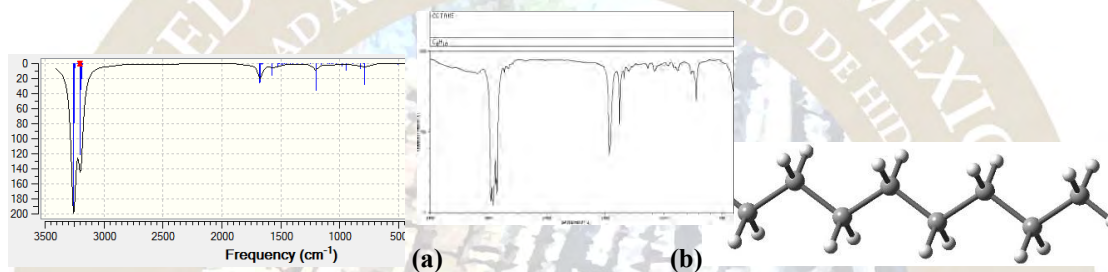


Figura 1. Espectro de la zona del hidrógeno: Espectro IR teórico del octano (a) y experimental del octano (b).

En la Figura 2 se muestran los espectros teórico y experimental del 2-metilpropanonitrilo en el cual se observan al igual que en el caso anterior del octano las bandas se encuentran desplazadas a números de ondas más altas, lo cual confirma la sobreestimación dada por el método, sin embargo se pueden observar las mismas bandas tanto en el teórico como en el experimental, lo cual como ya se señaló permitirán la identificación de las bandas características y a que modos vibracionales corresponden.

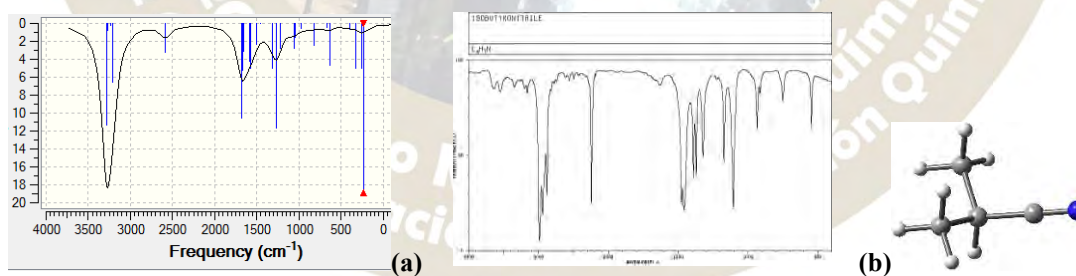


Figura 2. Espectro de la zona del triple enlace: Espectro IR teórico del 2-metilpropanonitrilo (a) y experimental (b).

Finalmente se calcularon los espectros de compuestos que presentan bandas en la zona del doble enlace, como la que se muestra en la Figura 3.

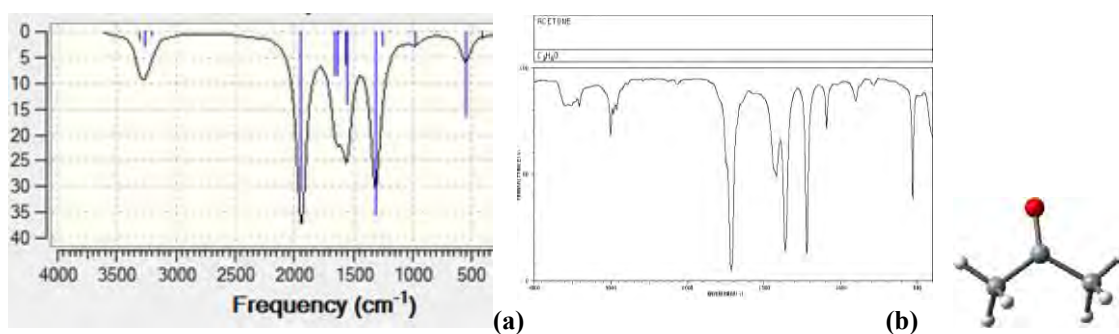


Figura 3. Espectro de la zona del doble enlace: Espectro IR teórico de la acetona (izquierda) y experimental (derecha).

Conclusiones: Los espectros determinados a nivel teórico muestran bandas con una tendencia similar a los espectros experimentales. Los datos de frecuencia teóricos están sobrestimados. Sin embargo esta forma de trabajar permite visualizar de una forma accesible las bandas, modos vibracionales e inclusive correlacionar la asignación de un espectro experimental. La sobreestimación a nivel teórico puede disminuirse utilizando otro nivel de teoría de los métodos teóricos, además de realizar la corrección correspondiente a la metodología utilizada, por lo que en este trabajo se proponen aquellas moléculas cuya complejidad estructural permitan optimizar los tiempos de cómputo al hacer trabajadas por los estudiantes. Cabe mencionar que el objetivo principal de estas prácticas es que los alumnos determinen, visualicen, interpreten y analicen los espectros Infrarrojo, así como los modos vibracionales y correlacionarlos con aquellos reportados a nivel experimental. Esta metodología teórica permitirá de una manera amigable e interactiva integrar los fundamentos y la parte experimental de la espectroscopía infrarroja. **Agradecimiento: FESC-PIAPIME 2016 ID 2.12.01.16.**

Referencias:

- (1) J. Andrés Bort y Juan Beltrán. Castelló de la Plana: Química teórica y computacional. Publicaciones de la Universitat Jaume I, 2000.
- (2). E.N. Lewis, L.H. Kidder, E. Lee, *Innovations Pharm. Technol.* (2006) 107.
- (3). Carsten Ravn, Erik Skibsted, Rasmus Bro. *J. Pharm. Biom. Analysis* 48 (2008) 554.
- (4). E.N. Lewis, J. Schoppelrei, E. Lee, *Spectroscopy* (Amsterdam) 19 (2004) 26.
- (5). L. León, L. Rallo, A. Garrido. *Grasas y Aceites*. 54 (2003) 41.
- (6). R.B Shah, M.A. Tawakkul, M.A. Khan, *J. Pharm. Sci.* 96 (2007) 1356.
- (7). De Baere S. Meyer E. Dirinck I. Lambert W. Piette M. Van Peteghem C. De Leenheer A. J. *Analytical Toxicol.* 21 (1997) 26.
- (8). M.J. Velasco, J. Rubio Y J.L. Oteo. *Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidrio*, 40 (2001) 37.
- (9). L. Fernández-Carrasco, T. Vázquez. *Materiales de Construcción*, 46 (1996) 53.
- (10). Maquelin, K., Kirshner, C., Choo-Smith, L., van den Braak, N., Endtz, H., Naumann D. *J. Microbiol. Methods*, 51 (2002) 255.
- (11). Maquelin, K., Kirschner, C., Choo-Smith, L.P., Ngo-Thi, N. A., van Vreeswijk, T., M. Stammle, T.M. *J. Clinical Microbiol.* 41 (2003) 324.
- (12). Alan R. Ford, William A. Burns, and Scott W. Reeve. *J. Chem. Education*, 81 (2004) 865.
- (13) J.M. Hornback, *Organic Chemistry*, Thomson Learning (USA) (2006). pag 500-541.
- (14) National Institute of Advance Industrial Science and Technology, Spectral database for organic compounds, sdb.sdb.aist.go.jp, consultado: 26-06-2016.

PERFECCIONAMIENTO Y CONTROL DEL PROCEDIMIENTO EVALUATIVO DE LOS CONOCIMIENTOS Y HABILIDADES ADQUIRIDAS POR LOS ESTUDIANTES EN CURSO DE BIOQUÍMICA.

Perea Cantero Rodolfo Alberto, **Barrera Jiménez Ivonne**, Rodríguez Salazar Rosa Bertha, Sánchez Martínez María Cristina, Tarín Ramírez Jesús Manuel y Sánchez Ríos José Luis. Universidad Autónoma Metropolitana- Xochimilco. Calz. Del Hueso 1100. Col. Villa Quietud. Coyoacán. CD. De México. 04960. pereacan@outlook.es

Resumen.

En 48 estudiantes del 3er trimestre del año 2014, se les aplicó preguntas de ensayo con respuestas extensas y preguntas *tipo test* para un mismo contenido de forma simultánea a cada grupo, con la finalidad de valorar el control del procedimiento evaluativo de los conocimientos y habilidades en estudiantes. La dificultad en la organización y expresión coherente de las respuestas de los estudiantes se demostró en las evaluaciones parciales realizadas y los resultados obtenidos permitieron al personal docente elaborar nuevas alternativas en la cualificación del proceso enseñanza-aprendizaje,

Introducción.

La evaluación del aprendizaje permite ejercer un control de los conocimientos y habilidades adquiridas por los estudiantes, estimula el estudio regular y continuo, orienta las medidas para conseguir los objetivos propuestos, contribuye a comprobar la efectividad de los medios y métodos de enseñanza⁽¹⁾, y permite emitir juicios de valor sobre los estudiantes y certificar ante la sociedad la competencia alcanzada por los mismos mediante el establecimiento de criterios unitarios que disminuyen la influencia del factor subjetivo⁽²⁾.

Existen diferentes métodos de evaluación⁽³⁾ en la actualidad, desde los más conservadores hasta los más avanzados que utilizan la informática con propósitos evaluativos⁽⁴⁾, cada uno de ellos brinda oportunidades para evaluar el desarrollo de determinadas habilidades en los educandos y resultan efectivos en la actividad de comprobación de los conocimientos⁽⁵⁾.

Por tanto el presente estudio tubo como **objetivo** determinar el grado de dificultad de los tipos de preguntas utilizadas en las evaluaciones de conocimientos de la Bioquímica Fundamental, y se propuso identificar las causas por las que los estudiantes atribuyen complejidad a las preguntas seleccionadas y así se evaluaron los resultados obtenidos al aplicar preguntas que requieren de capacidad de expresión coherente por de parte de los estudiantes.

Material y Método.

Universo y Muestra: Estuvo constituido por 64 estudiantes de ambos géneros de dos grupos, del Tronco Divisional de ciencias Biológicas Y de la Salud, de las distintas licenciaturas que oferta la Universidad Autónoma Metropolitana- Xochimilco del período escolar 2014, que cursaban el tercer trimestre de licenciatura.

A estos alumnos se les aplicaron los siguientes instrumentos evaluativos:

- 1.-Encuesta para conocer sus criterios acerca de los diferentes tipos de preguntas utilizadas en las evaluaciones parciales del modulo Energía Y Consumo de Substancias Fundamentales (bioquímica básica).
- 2.-Test de Matrices progresivas de Raven para conocer funcionamiento intelectual de los educandos.
- 3.-Análisis de los resultados docentes obtenidos al aplicar, para un mismo contenido, preguntas de ensayo con respuestas extensas y preguntas tipo test, a cada grupo respectivamente.

El procesamiento estadístico de los datos se realizó mediante el programa SPSS versión 9. Con el propósito de comparar entre los grupos la puntuación obtenida en la Sección I de la encuesta se utilizó la prueba no paramétrica U de Mann Whitney, al igual que en la valoración de la medida de tendencia central estadística para indica, una vez ordenados los datos de menor a mayor, el valor de la variable (percentiles) obtenidos al aplicar el test de Raven.

Para los diferentes grados de dificultad obtenidos en cada uno de los tipos de preguntas analizados se utilizó la comparación de proporciones mediante la prueba estadística de Chi Cuadrado, al igual que para el análisis de las calificaciones obtenidas en los temas impartidos mediante las preguntas de ensayo y tipo test.

Los resultados fueron interpretados siguiendo los criterios:

$p < 0,01$ muy significativo, $0,01 < p < 0,05$ significativo y $p > 0,05$ no significativo.

Resultados. En la Tabla No. 1 se ofrecen los resultados obtenidos al evaluar los criterios de los estudiantes sobre el grado de dificultad que le ofrecieron los tipos de preguntas utilizadas en las evaluaciones parciales de Bioquímica. Como en la encuesta se utilizó una escala en sentido ascendente, los tipos de preguntas catalogados con mayor complejidad obtuvieron los primeros lugares y con ello una menor cantidad de puntos. Puede observarse que las preguntas de complemento agrupado resultaron las más difíciles para los alumnos del grupo 2 y de forma general, seguidas por las preguntas que requerían que se estableciera un análisis de la variación relativa entre dos proposiciones dadas. A su vez, los estudiantes del grupo 1 asignaron los dos primeros grados de dificultad a estas mismas preguntas, pero de forma invertida.

Sin embargo, ambos grupos coincidieron al otorgar el tercer y cuarto grado de dificultad a las preguntas de ensayo. Las de respuestas extensas ocuparon el tercer peldaño y las de respuestas por completamiento, el cuarto.

El quinto y sexto escalafón lo ocuparon las preguntas de asociación simple y las de complemento simple respectivamente, según muestra el comportamiento general y el grupo 2. Nuevamente apareció invertido el orden asignado por los estudiantes del grupo 1.

Tabla No 1. Puntuación obtenida y grado de dificultad de los diferentes tipos de preguntas utilizadas en Bioquímica, según el criterio de los estudiantes

Grupos	Grado de dificultad									
	1°		2°		3°		4°		5°/6°	
	No.	%	No.	%	No.	%	No.	%	No.	%
Grupo 1	9	36.0	7	58.3	5	71.4	3	100.0	1	100.0
Grupo 2	16	64.0	5	41.7	2	28.6	0	0,0	0	0,0
Total	25	100.0	12	100.0	7	100.0	3	100.0	1	100.0

El análisis del grado de dificultad, de acuerdo a los grupos:

La mayor proporción de estudiantes le otorgó el primer grado de dificultad a las preguntas de complemento agrupado y se pudo comprobar, con criterio estadístico también, diferente comportamiento para los dos grupos de estudiantes.

Las preguntas de variación relativa resultaron las de mayor complejidad para el grupo 1 y ocuparon el segundo lugar en la valoración general.

Las preguntas de ensayo con respuestas extensas ocuparon el tercer lugar en cuanto al grado de dificultad ($p < 0,01$) y ambos grupos tuvieron idéntico comportamiento, demostrado estadísticamente. Por su parte, las preguntas de ensayo con respuestas por completamiento alcanzaron el cuarto peldaño en la clasificación y también les fue otorgada esta categoría por cada uno de los grupos de estudiantes. El resto de las preguntas utilizadas en las evaluaciones mostraron menor grado de complejidad según las opiniones de los educandos.

Así, las preguntas de asociación simple obtuvieron el quinto lugar general. No hubo una delimitación precisa al aplicar criterio estadístico, pero sí pudo constatar que una mayor proporción de los estudiantes del grupo 1 le concedió menor grado de dificultad. Quedó bien definido, desde un enfoque estadístico, que las preguntas de complemento simple alcanzaron el sexto lugar en la escala confeccionada por los estudiantes y no se demostraron diferencias en cuanto al comportamiento de los grupos.

Finalmente, los estudiantes seleccionaron las preguntas que requerían la selección alternativa de los planteamientos en verdaderos o falsos como las más fáciles de todos los empleados en las evaluaciones. En el análisis por grupos se aprecia que el grupo 2 tuvo respuestas más dispersas, pero de modo general este tipo de pregunta ocupó el séptimo lugar ($p < 0,01$). (Tabla No.2)

Tabla No. 2. Universo De Estudio Y Grados De Dificultad En Cada Uno De Los Tipos De Preguntas

Tipos de Preguntas	Grupo 1		Grupo 2		Ambos grupos	
	Puntos obtenidos	Grado de dificultad	Puntos obtenidos	Grado de dificultad	Puntos obtenidos	Grado de dificultad
Complemento Agrupado	55	2°	32	1°	87	1°
Variación Relativa	51	1°	78	2°	129	2°
Pregunta de Ensayo con respuestas extensas	63	3°	85	3°	148	3°
Respuesta por Completamiento.	97	4°	91	4°	188	4°
Asociación Simple	141	6°	105	5°	246	5°
Complemento Simple	131	5°	125	6°	256	6°
Verdadero o Falsos	162	7°	128	7°	290	7°

Discusión. Las tendencias pedagógicas de avanzada apuntan hacia una mayor valoración del carácter formativo de la evaluación ⁽¹⁾, al considerar que constituye un instrumento de aprendizaje que permite a los estudiantes detectar sus fallas y preconcepciones y al profesor realizar los ajustes necesarios en la marcha del proceso docente educativo ⁽²⁾.

Resulta oportuno señalar que los resultados obtenidos sobre el grado de dificultad de los diferentes tipos de preguntas utilizados en la asignatura, cumplieron la doble función de mejorar los requisitos técnicos de los instrumentos creados, a la vez que posibilitaron el empleo de medidas didácticas que facilitaron el proceso de consolidación de lo aprendido.

Conclusiones. Se confirmó, en los estudiantes, la existencia de deficiencias relacionadas con la capacidad de organizar e integrar las ideas de forma coherente.

Bibliografía

- 1.-Freire M, Piñeda M E. La evaluación educacional ante las tendencias pedagógicas. Revista cubana Educación Superior 1998; 18 (3): 29-38.
- 2.-Colectivo de autores. Evaluación del aprendizaje. Orientaciones metodológicas para la confección de los instrumentos evaluativos. Material de apoyo a la docencia. FCM. Sancti Spiritus. Curso 1996-1997.
- 3.-Marantz P R, Burton W, Steiner-Grossman P. Using the case-discussion method to teach epidemiology and biostatistics. Acad. Med 2003; 78(4): 365-71.
- 4.-Aronson S G, Kirby R W. Improving knowledge and communication through an advance directives objective structured clinical examination. J Palliat Med 2002; 5 (6): 916-9.
- 5.-Kelly D R, Mackay L. CELT: a computerized evaluative learning tool for continuing professional development. Med Educ 2003; 37(4): 358-67.

DOCENCIA UNIVERSITARIA. EN LA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA Y LOS SISTEMAS TUTORIALES

Perea Cantero Rodolfo Alberto, **Barrera Jiménez Ivonne**, Rodríguez Salazar Rosa Bertha, Sánchez Martínez María Cristina, Tarín Ramírez Jesús Manuel y Sánchez Ríos José Luis. Universidad Autónoma Metropolitana- Xochimilco. Calz. Del Hueso 1100. Col. Villa Quietud. Coyoacán. CD. De México. 04960. pereacan@outlook.es

Resumen.

El estudiante aprenda a través de un sistema Computed Assisted Instruction (CAI) computadora experiencias o prácticas en una determinada área del conocimiento, CAI permite individualizar la enseñanza, y usar el conocimiento a la medida y capacidad del estudiante; puesto que el Docente tiene la función bajo este sistema de orientar procesos de aprendizaje y a distancia, lo cual significa un cambio de actitud en los mismos Tan importante como la creación de un Sistema Tutorial para los estudiantes, resulta el proceso de mantenimiento del mismo que debe desarrollarse de forma continua.

Introducción.

El concepto más simple que explica que la educación a distancia es una modalidad educativa que permite mediante diferentes métodos, técnicas, estrategias y medios, en una situación en que alumnos y profesores se encuentran en una relación de interacción cognitiva no presencial. Si bien es cierto que la Educación a Distancia no es una modalidad educativa completamente nueva, es de resaltar, que en las dos últimas décadas ha despuntado sus máximos desarrollos conceptuales y de aplicación. Estos desarrollos han sido muy disímiles en los diferentes continentes y países. En México, esta afirmación tiene un gran respaldo de evidencia. A excepción de la Universidad Nacional Autónoma De México que se ha colocado en un lugar de liderazgo, las demás instituciones de educación superior han hecho aproximaciones en el desarrollo de dicha estrategia, quizás lentas, pero no por ello menos significativas. Muchas son pues las definiciones, caracterizaciones y percepciones que se han dado sobre la educación universitaria a distancia, que aún cuando interesantes, consideramos inútil y poco práctico abordar en este momento. En La Universidad Autónoma Metropolitana nuestro trabajo se centra en la elaboración de Sistemas tutoriales de tipo Computed Assisted Instruction (CAI). La instrucción auxiliada o asistida por computadora (CAI), surge a finales de la década de los cincuenta, y hasta la fecha su objetivo ha sido la investigación e instrumentación de técnicas de producción de programas educativos de software en los que se estructura el conocimiento en forma de lecciones. Se conceptualiza como alternativa en la cual, por medio de la computadora, se le presenta el conocimiento al estudiante, para que aprenda un hecho o concepto, o bien llegue a resolver el problema.

Objetivos. Aprender y evaluar a distancia, a través del empleo de la computadora experiencias o prácticas en una determinada área del conocimiento destacando dos variedades de Sistemas tutoriales: Interactivos y no interactivos con la premisa de usar el conocimiento a la medida y capacidad del estudiante.

Metodología.

Por medio del sistema CAI se pretende que el estudiante de Licenciatura de Química de los trimestres 4 y 5 de la UAm- Xochimilco aprenda a través del empleo del CAI como herramienta complementaria para el aprendizaje de forma no presencial y proporcionar experiencia o práctica en una determinada área del conocimiento, para lo cual se le proporciona el conocimiento básico al alumno sobre conceptos de termodinámica y cinética, para entender y explicar los cambios energéticos y de velocidad en los procesos fisicoquímicos y en las reacciones químicas mediante tutoriales previamente instalados y probados en el CAI y posteriormente se le presenta una serie de ejercicios y prácticas para verificar que haya adquirido el conocimiento.

En la universidad debido a la gran variedad de estrategias de enseñanza y técnicas de inteligencia artificial, dio oportunidad a CAI, individualizar la enseñanza, usar el conocimiento a la medida y capacidad del estudiante ya que los ejercicios eran con dificultad graduada, de tal forma que el alumno avanza a su propio ritmo. Procurando relieves lo siguiente:

- a) Que el docente no desaparece, ni puede desaparecer aunque se diluya un poco su presencia.
- b) Que el docente no tiene como función básica enseñar, dictar clases, sino, ante todo, orientar procesos de aprendizaje y a distancia, lo cual significa un cambio del papel de aquel lo mismo que del alumno.
- c) Que la mayor responsabilidad del aprendizaje recae en el alumno quien debe organizarse adecuadamente para ello.

Así nuestro trabajo se centra en la elaboración de Sistemas tutoriales de tipo Computed Assisted Instruction (CAI), y se han desarrollado dos variedades: Interactivos y no interactivos.

Los sistemas tutoriales no interactivos son semejantes a un libro electrónico, en el cual se proporcionan al alumno información sobre alguna área específica del conocimiento; el material se presenta desglosado en nueve lecciones diferentes en cada una de las cuales se despliegan por pantalla conceptos, definiciones, comentarios, formulas y gráficas para su lectura, además se incluyen ejercicios y se sugieren actividades al estudiante, afín de reforzar el aprendizaje.

Los sistemas tutoriales Interactivos, además de proporcionar conocimientos el alumno, cuentan con un TUTOR en el que se plasma la experiencia del docente para permitir al alumno la adquisición de los conocimientos específicos del tema. En este tipo de Sistema tutorial no solo se presenta conceptos, definiciones y comentarios al estudiante, sino que se le plantean preguntas y ejercicios, dosificados de acuerdo con la experiencia del docente que desarrollo el tema, que debe corresponder de forma interactiva a fin de comprobar si ha asimilado el conocimiento. Dependiendo de que la respuesta sea o no correcta, el estudiante seguirá una secuencia diferente en el transcurso de la lección ya que cuando el TUTOR detecta a través de una respuesta incorrecta que el alumno no ha logrado adquirir el conocimiento, le guía a través de una secuencia remedial en la que se plantean los puntos de la falla en forma diferente y desglosada.

Resultados

. A través de la utilización de estos dos grupos Tutoriales, el estudiante conoce las ramas más importantes de la Inteligencia Artificial. Así como sus principales aplicaciones (reconocimiento de patrones, representación del conocimiento y recuperación de la información, sistemas expertos, sistemas tutoriales, técnicas de solución de problemas, además de adquirir Las habilidades básicas de programación en varios de los lenguajes de Inteligencia Artificial más importantes.

Hasta el momento hemos experimentado en la aplicación en docencia de los Sistemas Tutoriales en cuatro modalidades:

- a) Como complemento a la enseñanza proporcionada en el aula.

En esta aplicación, se le proporciona al estudiante una copia del tutor o de los tutores que el docente considere necesario que estudie, a fin de cubrir con aquellos puntos que por su extensión, por ser de aplicación específica oral tratarse de material que los estudiantes ya debiesen dominar, no es posible incluir dentro del contenido básico del curso.

- b) Como elemento de enseñanza masiva

Esta aplicación se proporciona una copia del sistema tutorial para revisarla a su propia velocidad, y paliar la falta de individualidad, pueden darse para cubrir temas curriculares o bien de forma extracurricular.

- c) Como elemento de auto aprendizaje

De esta forma sin descuidar el proceso de enseñanza /aprendizaje de todo un grupo, hemos podido mantener interesados y adquiriendo conocimientos nuevos a aquellos alumnos que aprenden a mayor velocidad que el reto del grupo. Son ellos mismos quienes en ocasiones se transforman, casi sin saberlo, en auxiliares del profesor en el transmitir su experiencia a sus demás compañeros.

- d) Como elemento de integración del conocimiento que por necesidades curriculares se imparte fragmentando en materias.

Esta aplicación se proporciona al estudiante para aplicar y eslabonar toda una serie de elementos dispersos. El estudiante al resolver un ejercicio de este nivel, avanzando a su propio paso, sin la presión del maestro o del resto del grupo, encontrando secuencias remediales adecuadas al tipo de error cometido, el estudiante logra captar y hacer el conocimiento, en forma efectiva e individual.

Discusión.

A partir de las experiencias realizadas, podemos afirmar que los Sistemas Tutoriales Interactivos y No-interactivos son un buen auxiliar en el proceso de enseñanza- aprendizaje, de amplia aceptación entre los estudiantes y con la gran ventaja de su facilidad de reproducción. Una copia en disquete es más barata que el equivalente impreso. Por otra parte se puede usar un equipo XT, sin disco duro y con capacidad mínima de RAM lo que no es difícil encontrar en una institución educativa como la UAM-X.

Conclusión.

Tan importante como la creación de un Sistema Tutorial para los estudiantes, resulta el proceso de mantenimiento del mismo que debe desarrollarse de forma continua y por tanto, los Sistemas Tutoriales desarrollados hasta el momento nos motiva a continuar y solo nos queda invitar a los estudiantes en utilizarlos.

Bibliografía

- 1.-De BRA P., CRISTEA, A., Smits, D.: Towards a generic adaptive hypermedia platform: a conversion case study. Journal of Digital Information (JoDI), Special Issue on Personalisation of Computing & Services, Vol. 8, No 3. 2007
- 2.-KARAGIANNIDIS, C., Sampson, D. "Adaptation Rules Relating Learning Styles Research and Learning Objects Meta-data" in proceedings of Workshop on Individual Differences, AH 2004. The Netherlands, August 23-26, 2004.



2016
Pachuca, Hidalgo

51º Congreso Mexicano de Química
35º Congreso Nacional de Educación Química

DISEÑO DE UN SISTEMA MULTIMEDIA INTERACTIVO LÚDICO DE LOS ESTADOS DE LA MATERIA

Eduardo García Sánchez¹, José Manuel Cervantes Viramontes², Miguel Ángel Navarrete Sánchez², Roberto Olivera Reyna², Reynel Olivera Reyna² y Sahara Araceli Pereyra López¹

¹Unidad Académica de Ingeniería Eléctrica, Universidad Autónoma de Zacatecas, Av. Ramón López Velarde No. 801, Zacatecas, Zacatecas, México 98600, ²Unidad Académica de Ingeniería Eléctrica Campus Jalpa, Universidad Autónoma de Zacatecas, libramiento Jalpa km. 156+380, Fracc. Solidaridad. Jalpa, Zacatecas, México, e-mail: eduardogarciasanchez@gmail.com

Resumen

En este trabajo se diseñó un Sistema Multimedia Lúdico de los Estados de la Materia, que servirá como material de apoyo didáctico para los alumnos que cursan la materia de Química y Laboratorio, de las carreras de Ingeniería en Comunicaciones y Electrónica e Ingeniero Electricista, de la Universidad Autónoma de Zacatecas, utilizando Adobe Flash Player 10, Adobe Fireworks, Adobe Audition, Astro Flash Creator y Shalom Help Maker, con el objetivo de que refuercen su conocimientos sobre los Estados y Fases de la Materia, Dicho Software fue generado en base a la metodología MESME y las normas de calidad ISO 9241-11 e ISO/IEC TR 9126-2

Introducción

En virtud de la situación financiera crítica que actualmente afecta a la Universidad Autónoma de Zacatecas (UAZ), el equipamiento o adquisición de material didáctico y consumible es insuficiente para el buen desarrollo de las actividades educativas en los Laboratorios, particularmente, en el Laboratorio de Química de la Unidad Académica de Ingeniería Eléctrica de la UAZ. Razón por la cual, en este trabajo se propuso tratar de solventar alguna deficiencia de este Laboratorio, en particular, mediante la generación de una aplicación multimedia que permitiera desarrollar y reforzar los conocimientos que deben ser adquiridos por los alumnos al cursar la materia de Química y Laboratorio. En virtud de esto, se consideró como objetivo principal, que dicha aplicación estuviera enfocada en la temática de las Fases y Estados de la Materia, que es un tema central y requiere efectuar diversas prácticas de Laboratorio, y que por falta de recursos no se llevan a cabo, como por ejemplo, prácticas de Laboratorio sobre: la evaporación, sublimación, etc.

Metodología

Un objetivo principal para la generación de cualquier software, que en este caso particular es de tipo educativo, requiere haberse llevado a cabo mediante un proceso de calidad que reúna los requisitos y satisfaga las necesidades del usuario al que va dirigido. Existe en la Literatura una gran cantidad de Metodologías (Benigni, 2004; Galvis, 2000, Marqués, 1995, 2005; Polo, 2003; Sommerville, 2007) para la generación de software multimedia educativo, en este trabajo se utilizó la Metodología MEDESME para el Desarrollo de Software Multimedia Educativo (Torres, 2016), dicha metodología se presenta en la Figura 1, en la cual, se pueden apreciar claramente todas las actividades a realizar, cada fase o etapa de la metodología, la secuencia que debe de seguir, así como los subproductos que se requieren generar en cada una de ellas, para obtener un software multimedia educativo de calidad.

Resumen

Al aplicar la metodología para la generación del software, de manera inicial, se definió la concepción del proyecto, los agentes implicados (autores de este trabajo) y se encontró que se contaba con todos los recursos y el tiempo, por lo que se encontró que era viable y justificable. A continuación, se propuso como objetivo y meta principal, generar el software multimedia interactivo lúdico de los estados de la materia. En base a los contenidos (sobre Estados y Fases de la Materia), se definieron que tipo de elementos tenía que tener el software (imágenes, texto, sonido y videos), así como las tareas y actividades de aprendizaje a realizar con el software (cuestionario y simulador), esto, tomando en cuenta a los usuarios (alumnos del

Laboratorio de química), el lugar en el que estaría disponible para su uso (entorno de aprendizaje) y los Requerimientos necesarios (Hardware y Software).

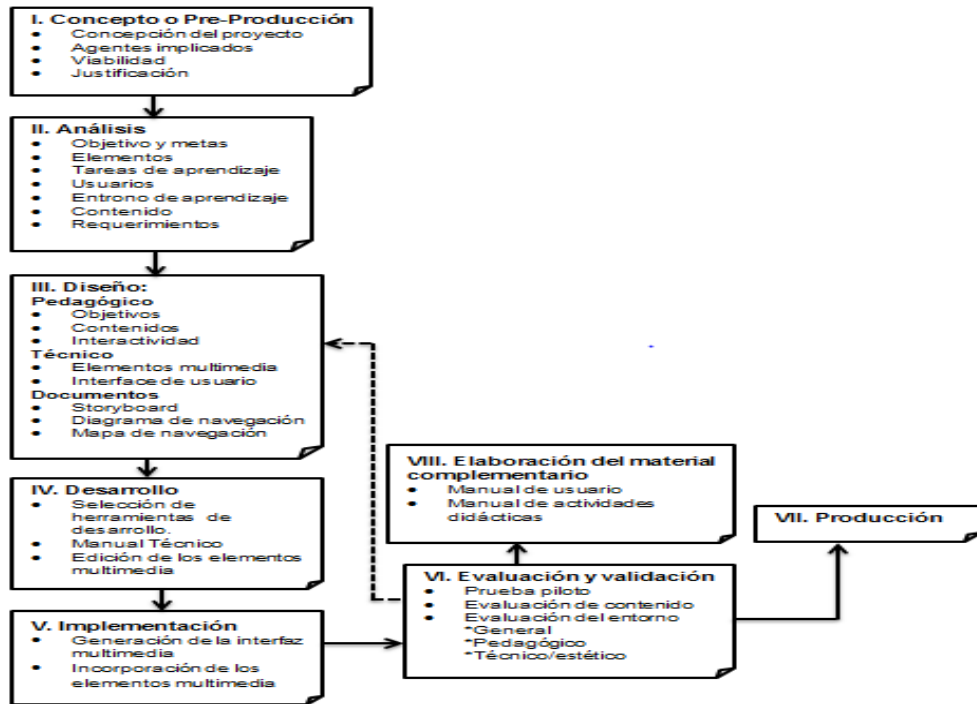


Figura 1 Fases de la metodología MEDESME

Para la generación de la aplicación, se requirió diseñar todas la interfaces y la interactividad en el software, así como la estructura que llevaría dicho software (ver Diagrama o esquema de Navegación), la cual se puede apreciar en la Figura 2, que presenta una descripción detallada de que se lleva a cabo en cada opción. Con lo anterior, se procedió a seleccionar las Herramientas de desarrollo (Adobe Flash Player 10, Adobe Fireworks, Adobe Audition, Astro Flash Creator y Shalom Help Maker), se diseñó el manual Técnico y se crearon e incorporaron todos los elementos multimedia del software, para con esto, generar el software multimedia interactivo lúdico de los Estados de la Materia, que se puede apreciar en la Figura 3.

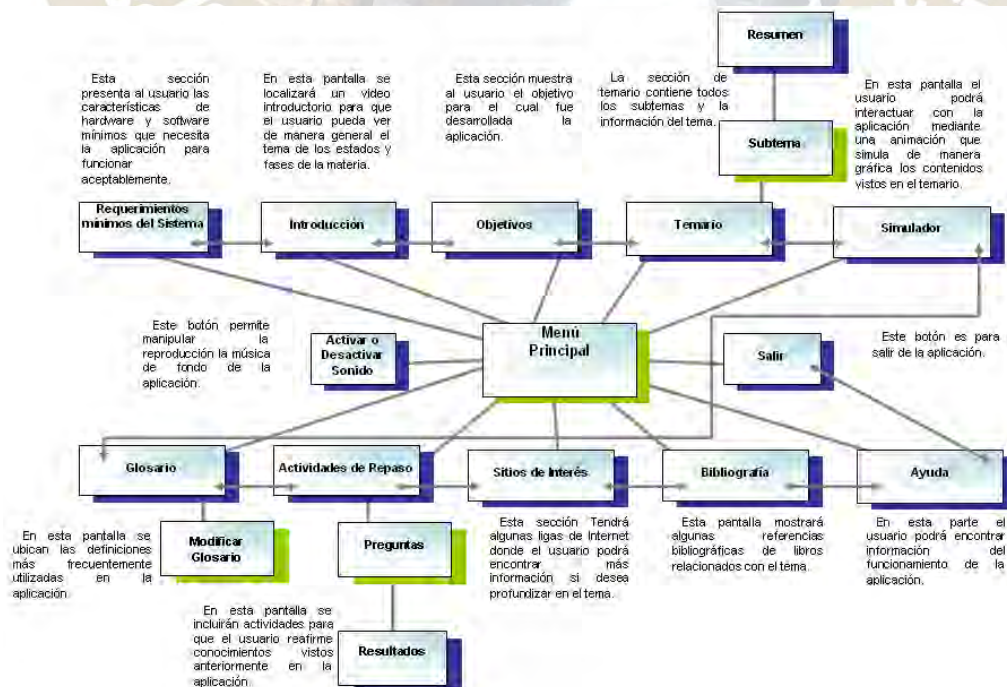


Figura 2 Diagrama o Esquema de Navegación



Figura 3 Ventana del Menú Principal

El siguiente paso, que se efectuó con dicho software fue efectuar la fase de Evaluación y validación del programa, en la cual, mediante pruebas piloto, se encontraron algunos errores que fueron debidamente corregidos, después, se validó el contenido y se procedió a evaluar el entorno general, pedagógico y técnico/estético (Fundabit, 2006), encontrando que dicho software cumplía totalmente con los estándares, además, se encontró que el software es muy fácil de usar y cumple con los objetivos para los que fue propuesto. Finalmente, se pasó a la fase de producción y se elaboró el material complementario, específicamente, el manual de usuario y el manual o guía de actividades didácticas.

Conclusiones

En este trabajo, se generó un software multimedia interactivo lúdico de los Estados de la Materia, apegado a las necesidades, requerimientos y objetivos planteados en la materia de Laboratorio de Química que se imparte en la UAZ, enfatizando claramente el proceso metodológico seguido para asegurar, que se obtuvo un producto de calidad.

Referencias

- Benigni, G. (2004). Una metodología orientada a objetos para la producción de software multimedia. *Saber*, 16 (1), 26-32.
- Galvis, A. (2000). *Ingeniería de Software Educativo*, Colombia: Universidad de los Andes.
- Fundabit (Fundación Bolivariana de Informática y Telemática). (2006). Orientaciones generales para la elaboración de recursos didácticos apoyados en las TIC's, Recuperado de <http://cmapspublic3.ihmc.us/rid=1N60C257X-22PR6F7-1777/OrientGralesElabRecDidacTIC.pdf>
- Marqués, P. (1995). *Software Educativo: Guía de uso y metodología de diseño*. Barcelona: Estel.
- Marqués, P. (2005). Modelos de Desarrollo de MDCS. La metodología de Pere Marqués. Recuperado de <http://www.peremarques.net/disdesa.htm>
- Polo, M. (2003). Aproximación a un modelo de Diseño: ADITE. *Docencia Universitaria*, 1 (4), 67-83. Recuperado de http://www.ucv.ve/fileadmin/user_upload/sadpro/Documentos/docencia_vol4_n1_2003/7_art_4Marina_Polo.pdf
- Sommerville, I. (2007). *Ingeniería de Software*. España: Pearson y Addison Wesley.
- Torres, V., Vite, O., Navarrete, M.A., García, M.A., García, E. (2016). Metodología para el desarrollo de software multimedia educativo MEDESME

DISEÑO DE UN SISTEMA MULTIMEDIA SOBRE LOS FENÓMENOS NATURALES PARA NIÑOS HIPOACÚSICOS

Eduardo García Sánchez¹, Osbaldo Vite Chávez², José de Jesús Hernández Berúmen³, Glenda Mirtala Flores Aguilera³, Ileri Aydee Sustatia Torres¹ y Verónica Torres Cosío³

¹Unidad Académica de Ingeniería Eléctrica, Universidad Autónoma de Zacatecas, Av. Ramón López Velarde No. 801, Zacatecas, Zacatecas, México 98060, ²Unidad Académica de Ingeniería Eléctrica Campus Jalpa, Universidad Autónoma de Zacatecas, libramiento Jalpa km. 156+380, Fracc. Solidaridad. Jalpa, Zacatecas, México, Unidad Académica de Docencia Superior, Universidad Autónoma de Zacatecas, Av. Ramón López Velarde No. 517, Edificio Clínica Universitaria 2do. Piso, Zacatecas, Zacatecas, México, 98000, e-mail: eduardogarciasanchez@gmail.com

Resumen

En este trabajo se diseñó un Sistema Multimedia sobre los Fenómenos Naturales, que servirá como material de apoyo didáctico para los alumnos que cursan el Nivel Básico y que presentan un grado de deficiencia auditiva (Hipoacusia) sin llegar a ser Sordera Profunda o Total, dicho software se desarrolló utilizando las herramientas computacionales Mysql y Java, con el objetivo de que refuercen su conocimientos sobre los Fenómenos Naturales, Dicho Software fue generado en base a la metodología MESME y las normas de calidad ISO 9241-11 e ISO/IEC TR 9126-2

Introducción

Entre los grupos de población más vulnerables y poco atendidos, figuran los niños que requieren atención y apoyo especial para desarrollar todas sus habilidades y maximizar los conocimientos adquiridos durante su formación, razón por la cual, se requiere revisar el proceso enseñanza aprendizaje, la relación profesor-alumno y adecuar los contenidos educativos a las características propias de cada alumno. En el caso de alumnos con discapacidad auditiva (Hipoacúsicos) se presentan deficiencias en su proceso enseñanza-aprendizaje, específicamente, en sus habilidades lingüísticas y comunicacionales a comparación de alumnos sin esta deficiencia. Para lo cual, la Secretaria de Educación Pública (SEP) a través de las Secretarías de Educación y Cultura (SEC), cuentan con Departamentos de Servicios Regionales, en el área de Educación Especial, a través de los servicios de las Unidades de Servicios de Apoyo a la Educación Regular (USAER) y los Centros de Atención Múltiple (CAM), en donde se apoya a dichos alumnos para que puedan nivelarse en su educación. Sin embargo, no todas las escuelas públicas cuentan con este apoyo, con maestros capacitados para atender a estos niños, o no cuentan con material adecuado, por lo que es imperante resolver estas necesidades que se tienen para apoyar en su educación a los niños Hipoacúsicos. Teniendo en mente lo anterior, se consideró generar un software multimedia que sirva como apoyo en el proceso enseñanza-aprendizaje de estos niños.

Metodología

Para la generación de Software Multimedia, se requiere definir una metodología que permita generar un software de Calidad (Benigni, 2004; Galvis, 2000, Marqués, 1995, 2005; Polo, 2003; Sommerville, 2007), pero aparte, que a su vez, dicha metodología, se pueda desarrollar siguiendo un orden en las actividades a realizar en cada fase, y también, permita identificar los subproductos que se generen en cada una de las fases de la Metodología, por lo que, en este trabajo, se optó por utilizar la metodología MEDESME (ver Figura 1) para el Desarrollo de Software Multimedia Educativo (Torres, 2016), que nos permitirá desarrollar un software que reúna y satisfaga los requisitos y necesidades del Usuario al que va dirigido.

Resumen

En la metodología MEDESME en su primera fase de Concepto o Pre-producción, se requiere especificar el porqué de la concepción del proyecto (ver resumen de este trabajo), los agentes implicados (autores de este trabajo), que se justifique y se viable para poder llevarse a cabo como en este trabajo. Para la siguiente fase, se propuso que como objetivo y meta principal fuera, generar un software multimedia para los niños Hipoacúsicos del nivel básico (usuarios), para que afianzarán sus conocimientos sobre los fenómenos naturales mediante el uso de este software, mediante diferentes tipos de elementos (imágenes, texto, sonido y videos), así como las tareas y actividades de aprendizaje a realizar (las cuales son definidas por maestros de las USAER Y CAM que utilicen el software), tomando en cuenta también, el lugar en el que estaría disponible dicho software para su uso (entorno de aprendizaje) y los Requerimientos necesarios (Hardware y Software).

Para la generación de la aplicación, se requirió diseñar todas la interfaces y la interactividad en el software, así como la estructura que llevaría dicho software (ver Diagrama de casos de usos), la cual se puede apreciar en la Figura 2, que presenta una descripción detallada de que se lleva a cabo en cada opción. Con lo anterior, se procedió a seleccionar las Herramientas de desarrollo (Myswl y Java), se diseñó el manual Técnico y se crearon e incorporaron todos los elementos multimedia del software, para con esto, generar el software multimedia sobre los Fenómenos Naturales para Niños Hipoacúsicos (Aunque dicho software tiene la ventaja de poder modificársele los contenidos) que se puede apreciar en la Figura 3.

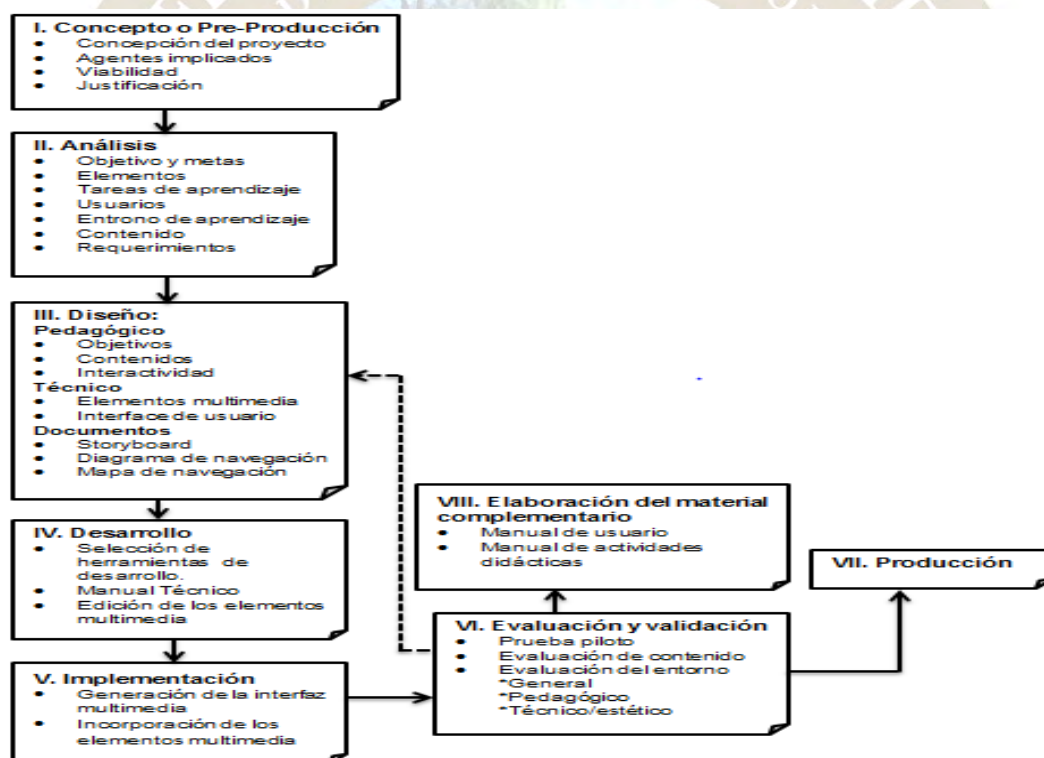


Figura 1 Fases de la metodología MEDESME



Figura 2 Diagrama de Casos de Usos



Figura 3 Ventana del Menú Principal

El siguiente paso, que se efectuó con dicho software fue efectuar la fase de Evaluación y validación del programa, en la cual, mediante pruebas piloto, se encontraron algunos errores que fueron debidamente corregidos, después, se validó el contenido y se procedió a evaluar el entorno general, pedagógico y técnico/estético (Fundabit, 2006), encontrando que dicho software cumplía totalmente con los estándares y se encontró, que el software es muy fácil de usar y cumple con los objetivos para los que fue propuesto.

Finalmente, se pasó a la fase de producción y se elaboró el material complementario, específicamente, el manual de usuario y el manual o guía de actividades didácticas.

Conclusiones

En este trabajo, se generó un software multimedia sobre los Fenómenos Naturales para niños Hipoacúsicos, apegado a las necesidades, requerimientos y objetivos planteados en el nivel básico, enfatizando claramente el proceso metodológico seguido para asegurar, que se obtuvo un producto de calidad.

Referencias

- Benigni, G. (2004). Una metodología orientada a objetos para la producción de software multimedia. *Saber*, 16 (1), 26-32.
- Galvis, A. (2000). *Ingeniería de Software Educativo*, Colombia: Universidad de los Andes.
- Fundabit (Fundación Bolivariana de Informática y Telemática). (2006). Orientaciones generales para la elaboración de recursos didácticos apoyados en las TIC's, Recuperado de <http://cmapspublic3.ihmc.us/rid=1N60C257X-22PR6F7-1777/OrientGralesElabRecDidacTIC.pdf>
- Marqués, P. (1995). *Software Educativo: Guía de uso y metodología de diseño*. Barcelona: Estel.
- Marqués, P. (2005). Modelos de Desarrollo de MDCS. La metodología de Pere Marqués. Recuperado de <http://www.peremarques.net/disdesa.htm>
- Polo, M. (2003). Aproximación a un modelo de Diseño: ADITE. *Docencia Universitaria*, 1 (4), 67-83. Recuperado de http://www.ucv.ve/fileadmin/user_upload/sadpro/Documentos/docencia_vol4_n1_2003/7_art.4MarinaPolo.pdf
- Sommerville, I. (2007). *Ingeniería de Software*. España: Pearson y Addison Wesley.
- Torres, V., Vite, O., Navarrete, M.A., García, M.A., García, E. (2016). Metodología para el desarrollo de software multimedia educativo MEDESME

PRÁCTICA: DEGRADACIÓN DE NUTRIENTES POR OXIDANTES (CLORADOS) PRESENTES EN EL SUELO MARCIANO. RÉPLICA DEL EXPERIMENTO DE LIBERACIÓN MARCADA “LABELED RELEASE” REALIZADO POR LA MISIÓN VIKINGO.

Paola Molina Sevilla, José de la Rosa Canales y Rafael Navarro- González.

1 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, México D.F.. Tel. 56-22-46-60 ext. 2266. paolam@nucleares.unam.mx.

Resumen

Se diseñó una práctica experimental para el curso de Búsqueda de Vida en Marte que se imparte en la Facultad de Ciencias de la Universidad Nacional Autónoma de México, para la licenciatura en Ciencias de la Tierra (Ciencias espaciales) que permite identificar posibles causas por las que el experimento de liberación marcada de la misión Vikingo dio positivo para la búsqueda de vida en Marte. Este experimento fue diseñado para detectar la presencia de vida heterótrofa, al liberar dióxido de carbono marcado isotópicamente después de haber incorporado material orgánico radioactivo en una solución de nutrientes. Los estudiantes demostraron que la técnica funciona adecuadamente en un suelo como el de Ciudad Universitaria, sin embargo la presencia de fuertes oxidantes en el suelo puede generar falsos positivos. Finalmente a los estudiantes se les solicita un cuestionario previo relacionado con el proyecto Vikingo de la NASA, un reporte al terminar la práctica el cual incluye un cuestionario relacionado con el trabajo experimental. Esta práctica fue diseñada con el apoyo del proyecto PAPIME PE103226.

INTRODUCCIÓN

Después de los experimentos de Miller en 1952, en los cuales, moléculas simples son transformados a moléculas más complejas bajo la influencia de varias fuentes de energía, se ha considerado que el origen de la vida surgió mediante procesos de “evolución química” (Klein, H., 1979). En 1968. Se propone el experimento de liberación de gases marcados (labeled Released, LR, por sus siglas en inglés), para ser enviado en los dos módulos de descenso de la misión Vikingo, cuyo objetivo era evidenciar nuevas formas de vida en el planeta Marte. El experimento se diseñó para detectar la presencia de vida heterótrofa, al liberar $^{14}\text{CO}_2$ marcado isotópicamente después de haber incorporado material orgánico radioactivo en una solución de nutrientes al suelo marciano (Levin y Straat, 1977). El experimento LR, consistía en un sistema cíclico, la muestra de suelo inicial se mantenía, mientras los gases y los nutrientes se renovarían en cada ciclo de incubación. Si la reacción fuese química ésta se reduciría o eliminaría conforme se llevaran a cabo los ciclos de incubación, mientras que si la reactividad que se presentase era debida a sistemas biológicos, ésta persistiría e iría en aumento (Oyama y Berdal, 1977). El Vikingo realizó 9 réplicas, observándose una importante y rápida producción de $^{14}\text{CO}_2$, y posteriormente una liberación lenta y prolongada de dicho gas. Adicionalmente, una muestra se calentó a 160°C , donde no hubo liberación de $^{14}\text{CO}_2$ reforzando la idea de la presencia de vida microscópica en el suelo de Marte (Levin y Straat, 1977). Por otro lado, el experimento de Pirólisis-Cromatografía de Gases-Espectrometría de Masas, no detectó moléculas orgánicas, por lo que se atribuyó esta respuesta a la presencia de fuertes oxidantes en el suelo (McKay et al., 1978). En 2009, Hecht y colaboradores determinaron la presencia de ion perclorato (ClO_4^-), mediante cronoamperometría, en el suelo analizado por la misión Fénix, siendo este compuesto el responsable de la degradación de los nutrientes en el suelo marciano.

Objetivo.

Diseñar una práctica para el curso de Búsqueda de Vida en Marte, el cual se imparte en la Facultad de Ciencias de la Universidad Nacional Autónoma de México, dentro del plan de estudios de la carrera de Ciencias de la Tierra, orientación en Ciencias espaciales; para la cual se diseñó un experimento que muestra la producción de CO_2 debida a la presencia de microorganismos, mediante la adición de nutrientes a un

suelo terrestre (Ciudad Universitaria) y un material inerte (silica) en presencia de un oxidante, siguiendo el protocolo de la misión Vikingo.

Procedimiento experimental:

La muestra de suelo, se colecto en el Jardín del Instituto de Ciencias Nucleares de la Universidad Nacional Autónoma de México, por medio de palitas estériles de polietileno; Se preparó 10mL una solución de nutrientes (formiato de sodio 0.1M), y 10mL una solución de hipoclorito de sodio 0.2M. Para esta práctica se utilizaron reactores como el de la figura 1, preparándose de la siguiente manera:

- Reactor 1, Blanco, sólo contenía aire atmosférico
- Reactor 2, 10g de suelo más 5mL de solución de nutrientes
- Reactor 3, 10g de silica más 5mL de solución de nutrientes y 5 mL de solución de hipoclorito de sodio.

Los reactores se dejaron incubar en un baño a 25°C por una semana, posteriormente se analizaron por medio del sistema acoplado de cromatografía de gases (HP-5890) -espectrometría de masas (5989B). Para que los productos sean separados e identificados. Se utilizó un método SIM para comparar la abundancia de los iones 44 (CO₂), 32 (O₂) y 16 (CH₄). La Figura 1, muestra el reactor simulador del experimento LR.

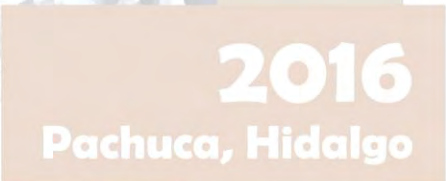
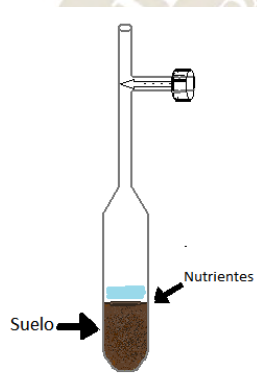


Figura 1 .Esquema del reactor simulador del experimento LR.

Resultados.

La práctica se ha realizado en los cursos del semestre 2016-02 y 2017-01 con los estudiantes de la Licenciatura en Ciencias de la Tierra con orientación en ciencias espaciales, de la facultad de Ciencias de la Universidad Nacional Autónoma de México. Los estudiantes determinaron las áreas de los iones respectivos en cada uno de los cromatogramas, obteniendo que los niveles de O₂ decrecían y los de CO₂ se incrementaban. En la figura 2, se muestra los cromatogramas del reactor 2 y 3.

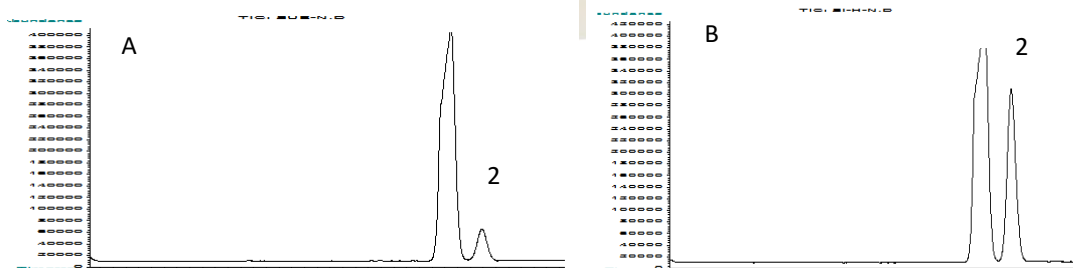


Figura 2. A) Cromatograma del suelo más nutriente, el pico 1 corresponde a oxígeno/nitrógeno y el 2 a dióxido de carbono. B) Cromatograma de silica más nutrientes e hipoclorito de sodio.

Conclusiones

Del experimento llevado a cabo, se determina que en el reactor con suelo hay una disminución de O_2 y un incremento de CO_2 debido a la actividad metabólica; sin embargo, esta misma respuesta se obtiene en el reactor con material inerte (silica) debido a la presencia del hipoclorito (Oxidante), el cual simula a los percloratos encontrados en el suelo marciano. La práctica cumplió con el objetivo de mostrar que la presencia de un oxidante en los suelos incrementa los niveles de CO_2 , ya que los nutrientes son oxidados, dando un falso positivo para la detección de vida. Al finalizar la práctica los estudiantes entregan un reporte donde informan los resultados obtenidos y contestan un cuestionario relativo al 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.

Bibliografía.

- 1.-**Biemann, K.** 1974. Test results on the Viking gas chromatograph Mars spectrometer experiment. *Origins of Life*, 5, 430-517.
- 2.-**Hecht, M.H., et al.** 2009. Detection of perchlorate and the soluble chemistry of Martian soil at the Phoenix lander Site. *Science*. 325, 64-67.
- 3.-**Klein, H.P.** 1979. The Viking Mission and the search for life on Mars. *J. Geophys. Res.* 17, 1655-1662.
- 4.-**Levin, G.V. Straat, P.A.** 1977. Recent results from the Viking labeled released experiment on Mars. *J. Geophys. Res.* 82, 4663-4667.
- 5.-**Mckay, C. P., et al.** 1998. The Mars Oxidant experiment (MOx) for Mars '96. *Planet Space Sci.* 46, 769-777.
- 6.-**Oyama, V.I. and Berdahl, B.J.** 1977. The Viking gas exchange experiment result from Chryse and Utopia surface samples. *J. Geophys. Res.* 82, 4468-4478.



2016
Pachuca, Hidalgo

51° Congreso Mexicano de Química
35° Congreso Nacional de Educación Química

ESTUDIO EXPLORATORIO SOBRE LA APLICACIÓN DEL SISTEMA 4MAT DE ESTILOS DE APRENDIZAJE, EN LA ENSEÑANZA DE BIOMOLÉCULAS DEL PROGRAMA DE QUÍMICA DEL NIVEL MEDIO SUPERIOR.

I.A. Dulce PARRALES Vargas, Dr. Adolfo E. Obaya Valdivia

FES-Cuautitlán UNAM Campo 1. Depto. De Ciencias Químicas.

obaya@unam.mx

Resumen

En este estudio exploratorio, encontramos que el diseño y los materiales utilizados son adecuados para continuar con la investigación de la aplicación del sistema 4Mat en el tema de biomoléculas, para que se obtengan mayores ganancias conceptuales, se debe asegurar la motivación de los alumnos. Sin embargo, se obtuvo ganancias conceptuales en una zona “Media”.

Introducción

En México, la mayoría de las instituciones de enseñanza de la Química utiliza la clase magistral, esto se refleja claramente en el desinterés de los jóvenes en las ciencias, ya que no todos aprenden de la misma manera. Sin embargo, si se realiza el diagnóstico de los estilos de aprendizaje, se puede planear actividades que favorezcan a los diferentes individuos en clase y así aumentar el interés y el entendimiento en la química.

La identificación de los estilos de aprendizaje de los estudiantes y la diferenciación de las estrategias de instrucción tienen el potencial de mejorar significativamente el rendimiento académico en la educación media superior (Aragón y Jiménez, 2009).

El estudio de los estilos de aprendizaje en la enseñanza de las ciencias, tiene cada vez mayor importancia. Se han estudiado diversas metodologías las cuales promueven la introducción de los estilos de aprendizaje para la mejora del aprovechamiento del estudiante (Larkin, 2003). Diversos estudios muestran resultados favorables en la aplicación de varios modelos, mostrando que su introducción en la práctica cotidiana es una actividad novedosa, pero sobre todo útil en el resultado final de la educación: El aprendizaje (Ramírez, 2004).

Algunos de los estilos de aprendizaje, según sus características son:

- Sistema de presentación (Modelo PNL), que abarca tres estilos: visual, auditivo y kinestésico.
- Modo de procesar la información (David Kolb), en el cual se desglosan cuatro estilos: activo, reflexivo, pragmático y teórico.
- La categoría bipolar (Felder y Silverman), esta categoría contempla ocho estilos, las primeras cuatro, son opuestas a las segundas, y solo se tiene una de las dos: sensoriales/intuitivos, visuales/verbales, secuenciales/globales y activos/reflexivos.
- Las preferencias de pensamiento (Ned Herman), incluye cuatro estilos: racionales, cuidadosos, experimentales y emotivos.
- Desarrollo de capacidades (Bernice Mc Cathy), proceso de ocho momentos pedagógicos para conseguir que el alumno obtenga aprendizaje significativo (Aragón 2009).

El Sistema 4MAT, es el resultado de la superposición de las descripciones de estilos de aprendizaje del modelo de Kolb (1984). En este modelo, se propone clasificar los estilos de aprendizaje en 4 tipos, los cuales determinan la manera en la que se percibe la realidad y se interpreta. Cabe mencionar que para cada individuo, no tiene un estilo único, lo que se tiene es una combinación de los 4 estilos donde se puede presentar una preponderancia de alguno de ellos, lo que marcará una tendencia para aprovechar en mayor medida el estilo de aprendizaje predominante en el estudiante (McCarthy, 2000).

Exposición

Objetivo General: Evaluar la eficiencia en el aprendizaje de los estudiantes, al aplicar el sistema 4MAT en la enseñanza del concepto de Biomoléculas del programa de Química del nivel Medio Superior.

Objetivos particulares

- Conocer los estilos de aprendizaje y la hemisfericidad de un grupo de estudiantes, por medio de la aplicación de dos cuestionarios cargados previamente en una plataforma digital, para incluir estos resultados en la planeación didáctica.
- Determinar el conocimiento previo, sobre el concepto de proteínas de los alumnos de Química II, por medio de la aplicación de un test (pre-test).
- Elaborar la planeación didáctica del concepto de proteínas de Química II, por medio del análisis de las características del grupo y las recomendaciones de McCanthy (sistema 4MAT), para determinar el diseño de la clase para su posterior aplicación.
- Evaluar el conocimiento obtenido por los alumnos después de la aplicación del sistema 4MAT, por medio de la aplicación de test (post-test), para determinar la ganancia conceptual, el aprendizaje significativo obtenido.

Materiales y Métodos

En la tabla 1, se muestra en forma de resumen, la metodología y las herramientas utilizadas durante esta investigación.

Tabla 1. Metodología

Actividad	Método	Herramienta	Fuente
Características del grupo	Estilos de aprendizaje y hemisfericidad	Cuestionarios (Test multimedia)	Gatelú (2002) Ramírez (2004)
Aplicación Test de conocimiento	Evaluación de Conocimiento previo	Pre-test	Elaboración propia
Planeación didáctica	Secuencias Didáctica	Sistema 4MAT	McCanthy (2000)
Diseño de Clase	Secuencias Didáctica	Sistema 4MAT	McCanthy (2006)
Aplicación Test de Conocimiento	Evaluación de Conocimiento adquirido	Post-Test	Elaboración propia
Efectividad del Test	Índice de dificultad Porcentaje de distribución	Análisis cuantitativo	Doran (1980) Bao (2001)
Análisis de ganancia conceptual	Pre-test y Post-test	Zona de ganancia	Hake (1998)
Aprendizaje significativo	Pre-test y Post-test	Análisis cualitativo	Moreira (2005)
Opinión de la clase	Evaluación	Cuestionario anónimo	Elaboración propia

El pre-test, esta diseñado con 9 preguntas abiertas y se aplica al inicio de la clase. El post-test son exactamente las mismas 9 preguntas, con la finalidad de medir la ganancia conceptual, mediante la aplicación de la formula de Hake (1998). La planeación didáctica consta de 2 sesiones de 110 minutos, dividida en 8 momentos pedagógicos como lo recomienda Mc Carthy (2006), (4 estilos de aprendizajes, 2 hemisferios cerebrales) En el últimos dos momento pedagógico se trabaja en parejas con el fin de que exista un alumno con hemisfericidad izquierda y otro derecha y se enseñen a si mismos.

Discusión de resultados

Este estudio exploratorio, se realizó con una muestra de 17 alumnos del nivel medio superior, el cual estuvo conformado de 7 hombres y 10 mujeres. Sin embargo, la muestra final es de 15 alumnos, en virtud de que 2 alumnos (genero: hombre), no respondieron de manera adecuada el test de estilos de aprendizaje y hemisfericidad cerebral. La distribución se muestra en la figura 1.

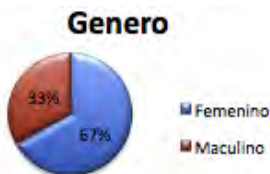


Figura 1: Distribución de genero

Por medio el test de estilos de aprendizaje propuesto por Mc Carthy, se determino la distribución de los estilos en el grupo (Figura 2); donde predomina el estilo 2 y con menor presencia el estilo 1. Así mismo, también se determino la hemisfericidad cerebral del grupo (Figura 3).

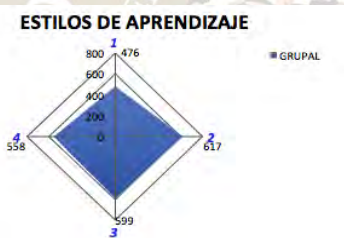


Figura 2: Estilos de aprendizaje del grupo



Figura 3: Hemisfericidad cerebral del grupo

Con forme con estos resultados, se aplico la planeación didáctica previamente establecida con las recomendaciones del sistema 4mat, dando énfasis a los estilos predominantes (2 y 3).

Con la finalidad de medir la efectividad de los test (pre y post-test), se realizo el calculo del índice de dificultad (tabla 1), y el porcentaje de distribución (Figuras 4 y 5), en el cual todas las preguntas se encuentran en el modelo 1, según las recomendaciones de Boa (2001), se tomando en cuenta los puntos por pregunta, puesto que son ítems abiertos.

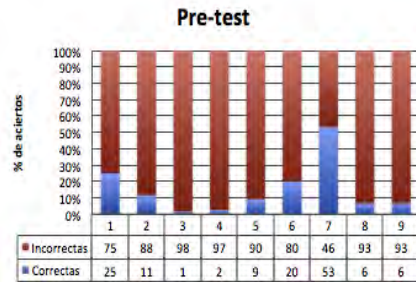


Figura 4. Distribución de Pre-test

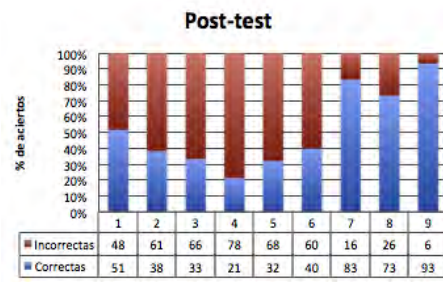


Figura 5. Distribución de Pos-test

Por otra parte, se determino la ganancia conceptual promedio del grupo, el cual es de 0,341 que corresponde a la zona de ganancia conceptual “Media” (Doran, 1980). Para descartar que no se produce influencia por parte del profesor que diseña y aplica, se propone hacer un análisis por hemisferio cerebral, para dicha ganancia conceptual. En este caso, no se produce dicha influencia, obteniendo una ganancia conceptual parecida para ambos hemisferios (Tabla 2).

Tabla 1. Índice de Dificultad de los test

Pregunta	Índice de Dificultad			
	Pre-test		Post-test	
1	0.25	Muy Dificil	0.52	Mod. Dificil
2	0.12	Muy Dificil	0.38	Mod. Dificil
3	0.02	Muy Dificil	0.33	Muy Dificil
4	0.03	Muy Dificil	0.21	Muy Dificil
5	0.09	Muy Dificil	0.32	Muy Dificil
6	0.20	Muy Dificil	0.40	Mod. Dificil
7	0.53	Mod. Dificil	0.83	Mod. Fácil
8	0.07	Muy Dificil	0.73	Mod. Fácil
9	0.07	Muy Dificil	0.93	Muy Fácil

Tabla 2. Ganancia conceptual por hemisferios

	Promedio		Zona de Ganancia
	Izquierdo	Derecho	
	0.349847112	0.331924502	Media

Finalmente, se aplico una encuesta de opinión a los alumnos participantes, en el cual otorgaron una calificación 9,33 de un máximo de 10. Entre algunos comentarios que la clase era agradable para ellos.

Conclusiones

El diseño y los materiales son adecuados, para abordar el tema de biomoléculas, ya que los alumnos se sienten cómodos en la didáctica de la clase. Sin embargo, para asegura un nivel mas alto sobre la ganancia conceptual es necesario asegurar la motivación de los alumnos, tratando de dar algún puntaje a su calificación sobre el curso. Ya que se observa desinterés en las respuestas del post-test. Así como, darles a conocer su estilo de aprendizaje para que sean de utilidad para sus estudios posteriores.

Bibliografía

- Aragón, C., Jimenez, Y. (2009) Diagnóstico de los estilos de aprendizaje en los estudiantes: Estrategia docente para evaluar la calidad educativa. Rev. De Invest. Educativa. (9) 1-21.
- Bao, L., Redish, E., (2001) Concentration analysis: A quantitative assessment of student state, Am.J. Phys. (69), 45-53.
- Doran, R. (1980) Basic Measurement and Evaluation of Science Instruction. N.S.T.A. Washington.
- Gastelú, A. (2002) Propuesta de un diseño instruccional innovador como respuesta al Modelo Educativo del Tecnológico de Monterrey Campus Ciudad de México. Tesis de maestría. México, D.F.
- Hake, R. (1998) Interactive-engagement vs traditional methods: A six-thousandstudent survey of mechanics test data for introductory physics course. American Journal of Physics. (66) 64.
- Kolb, D. (1984) Experiential Learning: Experience as the source of Learning and Development. Prentice Hall. Englewood cliffs, New Jersey.
- McCarthy, B. (2000). “About Teaching 4Mat in the Classroom”. About Learning, Inc. Wauconda, Illinois.
- McCarthy, B. McCarthy, D. (2006) “Teaching Around the 4MAT Cycle: Designing Instruction for diverse Learners Whit Diverse Learning Styles”. Corwin Press. Thousand Oaks, California.
- Moreira, M. (2005) Aprendizaje significativo Crítico. Boletín de Estudios e Investigación, (6).
- Larkin, T. (2003) “Learning Styles in the Physics Classroom: A Research-informed Approach”. Proceedings of the American Society for. Engineering Education Annual Conference & Exposition, American Society for Engineering Education.
- Ramírez, M. (2004) Estilos de aprendizaje y desempeño académico. Innovación Educativa (4) 31.
- Ramírez, M., González, A. y Miranda, I. (2009). “Detección y análisis de errores conceptuales en estudiantes de física de nivel universitario utilizando el sistema 4MAT”. Lat. Am. J. Phys. Educ. (3)1.

PROPUESTA DIDÁCTICA PARA EL PROCESO DE LA ENSEÑANZA Y APRENDIZAJE DEL TEMA RAPIDEZ DE REACCIÓN QUÍMICA A NIVEL BACHILLERATO

Sandra Lorena Zendejas Torres*, Guadalupe Iveth Vargas Rodríguez, Yolanda Marina Vargas Rodríguez. Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán, Campo 1, UNAM, Departamento de Ciencias Químicas, Sección Físicoquímica, Av. 1ro de mayo s/n, Col. Sta. Ma. Las Torres, Cuautitlán Izcalli, Edo. México, México. lorraine.zendejas@gmail.com

Resumen

Se presenta una propuesta didáctica basada en la experiencia, para la enseñanza y aprendizaje del tema de rapidez de reacción. Se realizan experiencias de cátedra, además de una serie de experimentos sencillos para ilustrar el efecto de la concentración de reactivos, temperatura, catalizador y naturaleza de los reactivos. La estrategia se aplicó en un grupo experimental (GE) y los resultados obtenidos se compararon con los de un grupo control (GC). La propuesta didáctica resultó favorable en la comprensión del tema de rapidez de reacción.

Introducción.

La forma habitual de tratar la cinética comienza introduciendo las ideas básicas relacionadas con los aspectos fenomenológicos de las reacciones. Después de este primer paso macroscópico, se adopta una visión microscópica y se continúa el estudio considerando los cambios moleculares que subyacen en las reacciones químicas. (Fernández, Fernández, & Zorrila, 2000)

Desde hace mucho tiempo el modelo de educación tradicional ha sido la base de un sistema de enseñanza-aprendizaje, en el que fuimos formados tanto en nuestra escolaridad como en la educación superior. A su vez, y probablemente producto de lo anterior, es que durante el quehacer docente hemos seguido desarrollando el mismo modelo en la formación de otros, adoptando una línea con tendencia conductista que tiene como base la figura de la llamada clase magistral. (Aprendizaje y solución de problemas, 1974)

El aprendizaje basado en la experiencia, "learning by doing" o "hands-on learning" está enmarcado en el aprendizaje activo. Consiste en un proceso de aprendizaje en el cual las personas realizan determinadas acciones y observan los efectos. Luego, los analizan para entender el impacto de sus actos en ese contexto particular y evalúan si en otros escenarios se podrían producir los mismos resultados. De esta manera, pueden inferir los principios que produjeron esos resultados y anticipar los efectos de sus acciones futuras. (Santamarina, Raul; Llull, Laura, 2015)

Básicamente consiste en un proceso de aprendizaje en el cual las personas (individualmente o en grupo) realizan determinadas acciones y observan los efectos. Luego, los analizan para entender el impacto de sus actos en ese contexto particular y evalúan si en otros escenarios o situaciones se podrían producir los mismos resultados. De esta manera, pueden inferir los principios que produjeron esos resultados y anticipar los efectos de sus acciones futuras.

En este trabajo se presenta una propuesta didáctica que permita facilitar el proceso de la enseñanza y el aprendizaje del tema de rapidez de reacción química mediante la utilización de actividades experimentales (aprendizaje basado en la experiencia).

Metodología.

Se contó con dos grupos de segundo año de la Escuela Preparatoria Oficial del Estado de México N° 163, Lázaro Cárdenas del Bachillerato General, un grupo control y un grupo el experimental. Al grupo control se le impartió una clase teórica tradicional y sin experimentos y al grupo experimental una clase en la que se aplicó la propuesta didáctica.

Grupo	Grupo control (GC)	Grupo experimental (GE)
Turno	Vespertino	Matutino
N° de alumnos	11	11
N° de alumnas	12	13
Total de alumnos	23	24

Tabla 1. Descripción de la población

Grupo Control: Se realizó una evaluación de conocimientos previos (pre test), se impartió una clase teórica del tema de rapidez de reacción con la utilización de marcador y pizarrón, así como el empleo de analogías, posteriormente se aplicó una segunda evaluación (post test).

Grupo Experimental: Se le realizó una evaluación de conocimientos previos (pre test), se llevó a cabo la explicación del tema de rapidez de reacción, se mostró una experiencia de cátedra, para ilustrar el efecto de la superficie de contacto en la rapidez de una reacción química. Posteriormente se realizaron cuatro experimentos: efecto de la concentración en la rapidez de una reacción química, efecto de un catalizador en la rapidez de una reacción química, efecto de la temperatura en una reacción química y efecto de la naturaleza de los reactivos en una reacción química.

Se realizó un análisis de resultados de forma grupal y finalmente, se aplicó una segunda evaluación (post test).

Resultados

Los resultados globales del pre test y pos test se presentan en el gráfico 1. Se aprecia que los alumnos del GC y GE carecían de conocimientos básicos concepto de rapidez de reacción y los factores que la modifican, ya que únicamente aprobaron el 4% de los alumnos. Posterior a la impartición de la clase de rapidez de reacción, en el GC aprueba el 78% de los alumnos mientras que en el GE el 100% de alumnos aprueban, confirmando que el aprendizaje basado en la experiencia facilita el proceso de enseñanza y aprendizaje del tema de rapidez de reacción.

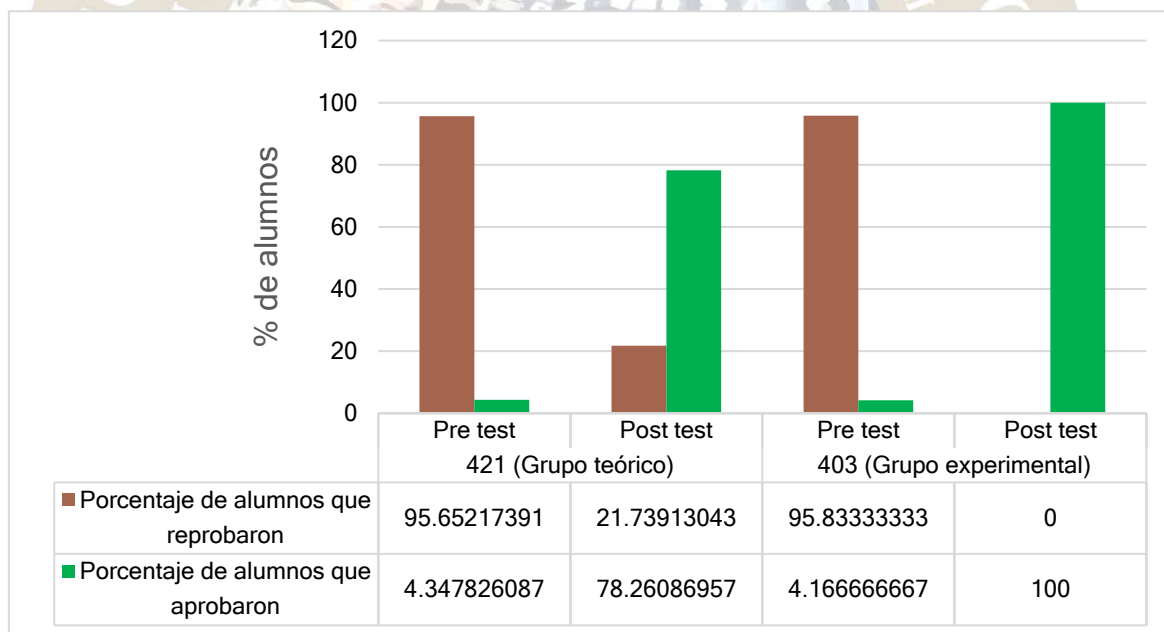


Gráfico 1. Porcentaje de alumnos que aprobaron y reprobaron.

En el **gráfico N°1** se muestra un comparativo de ambos grupos, el grupo control pasó de tener un porcentaje de reprobación del 95.65% en el pre test a un porcentaje de 21.73% en el post test, mientras que en el grupo experimental la diferencia entre pre y post test fue a un más notoria, de un 95.83% de reprobación, se disminuyó al 0% de alumnos reprobados

Adicionalmente, se realizó un análisis estadístico ANOVA. En la **tabla N° 2**, se puede observar que hay una mayor diferencia entre el valor de F calculado y el de tablas para el grupo experimental, 72.4958 y 4.0517, respectivamente, que para el grupo control, 45.9201 y 4.0617.

De igual forma, el valor de probabilidad para el grupo experimental, 5.2E-11, es mucho menor a 0.05 que el valor obtenido para el grupo control, 2.43303E-08. Con estos valores se puede demostrar que el factor

que se modificó, es decir, la aplicación de la propuesta didáctica, surtió mejores resultados que en el grupo en el cual no se aplicó la misma.

En la **tabla N° 3** se puede observar que el valor obtenido de F tras realizar el análisis estadístico ANOVA entre los resultados del post test del grupo control y del grupo experimental es de 5.2739, mientras que su valor de tablas es de 4.0566, nótese que al ser mayor el valor de F calculado, indica que en efecto la variable estudiada (aplicación de la propuesta didáctica) modifica los resultados en la comprensión del tema por los alumnos, es decir, lo mejora.

	Grupo control (GC)	Grupo experimental (GE)
F	45.9201	72.4958
Probabilidad	2.43303E-08	5.2E-11
Valor crítico	4.0617	4.0517
F		

Tabla 2. Valores de Fisher y probabilidad para grupo control y experimental entre pre y post test.

Valor de F	Valor crítico de F
5.2739	4.0566

Tabla 3. Valores de Fisher para porcentaje de aciertos por pregunta entre post test del grupo control y post test del grupo experimental.

Conclusiones.

Al aplicar la propuesta didáctica del aprendizaje basado en la experiencia en la enseñanza del tema de rapidez de reacción se puede observar un mayor avance en la comprensión del tema que si se aplica una clase teórica común.

Referencias.

- Aprendizaje y solución de problemas. (1974). En Kolb, Rubin, & McIntyre, *Psicología de las Organizaciones: problemas contemporáneos*. Prentice-Hall Hispanoamerica S.A.
- Arévalo, U. (2009). *Velocidad de reacción*. Recuperado el Febrero de 2015, de Ciencias en el bachillerato: <http://cienciasenbachillerato.blogspot.mx/2011/05/velocidad-de-reaccion-y-equilibrio.html>
- Atkins, P., & de Paula, J. (2008). *Química Física*. Editorial Médica Panamericana.
- Brown, T. (2004). *Química, la ciencia central*. México: Pearson. Prentice Hall.
- Enríquez García, R. (s.f.). *Rapidez de reacción*. Obtenido de Escuela Nacional Preparatoria 8, "Miguel E. Schulz": <http://prepa8.unam.mx/academia/colegios/quimica/infocab/unidad211.html>
- Fernández, M., Fernández, L., & Zorrilla, D. (2000). Mecánica cuántica y velocidad de reacción: La barrera de potencial unidimensional como modelo simple para introducir el comportamiento cuántico en la Cinética química. *Revista Educación Química*, XI(1)
- amb, W. G. (1984). Why teach kinetics to high school students? *Journal of chemical education*, LXI(1), 40.
- Lara-Baragán Gómez, A., & Nuñez Trejo, H. (2006). *Física I. Un enfoque constructivista* (Primera ed.). México, México: Pearson Educación.
- Lozano Rodríguez, A. (2000). *Aprendizaje y enseñanza. Un panorama de la estilística educativa*. México: Trillas.
- Núcleo de Conocimientos y Formación Básicos que debe proporcionar el Bachillerato de la UNAM*. (2001). México: UNAM.
- Santamarina, Raul; Llull, Laura. (2015). *El Aprendizaje Basado en la Experiencia*. Obtenido de Learning Review: <http://www.learningreview.com/>
- Torre Puente, J. C. (2002). *Aprender a pensar y pensar para aprender*. Madrid, España: NARCEA, S.A. DE EDICIONES.

UNA APP-JUEGO SOBRE LA NOMENCLATURA DE COMPUESTOS ORGÁNICOS

Araceli Florido Segoviano¹ y Ma. Consuelo Valenzuela Arellano². ITESM, Campus Qro.
¹aflorido@itesm.mx; ²cvalenzu@item.mx

Resumen:

Las calificaciones de 113 estudiantes que usaron la app fueron comparadas estadísticamente con las de 45 que no lo hicieron. Los resultados muestran una diferencia significativa en cada uno de los semestres, donde más del 75% de los alumnos que la incorporaron tuvieron mejor rendimiento que aquellos que no la utilizaron. Estos resultados son consistentes con las tendencias actuales de incorporar el juego en el aprendizaje.

Introducción:

Todo curso básico de Química Orgánica requiere desde sus primeras etapas, del manejo de la nomenclatura de los compuestos orgánicos. Para dominar la nomenclatura, un alumno debe memorizar estructuras y reglas básicas, simultáneamente debe ser capaz de visualizar las diferentes formas de representar a los compuestos orgánicos y generalmente, hacerlo en un tiempo relativamente corto.

El consistente récord histórico de malas calificaciones en nomenclatura condujo a que la academia de Química Orgánica del Tec de Monterrey, Campus Qro. a lo largo de los años, buscara formas alternativas a las convencionales que contribuyeran significativamente en el aprendizaje de los alumnos. Resultaba claro que no bastaba con una buena enseñanza. Fue así como surgieron talleres extraclase y material de autoestudio a la medida de las necesidades. Sin embargo, estos esfuerzos resultaban insuficientes porque dependían de la autonomía del estudiante. Poco a poco se adoptaron softwares para el dibujo de estructuras como el KnowItAll®, ejercicios de práctica en internet y en dispositivos electrónicos. Pese a la gran cantidad de recursos valiosos disponibles en la red y en los móviles, se presentaron una serie de disyuntivas, como inconsistencias entre las reglas de nomenclatura antiguas y actuales, el que los recursos sean en otro idioma o bien el que resultaran limitados para los propósitos del curso, que tampoco hicieron una diferencia en mejorar el rendimiento. Con el advenimiento de la tecnología y la experiencia acumulada en esos años surgió la posibilidad de crear una app para móviles bajo el formato de juego, donde la simplicidad, el reto, la competitividad, la novedad, la interactividad, la disponibilidad y accesibilidad podrían volver mucho más atractivo y divertido el aprendizaje para los alumnos. Finalmente, en 2014, la app fue una realidad y a la fecha han transcurrido tres semestres de implementación en los cursos de Química Orgánica Estructural donde se ha podido medir si la incorporación de esta herramienta hace diferencia en el aprendizaje de la nomenclatura. Esta app está disponible de forma gratuita en cualquier móvil bajo el nombre “Nomenclatura ITESM” ver figura 1. Hasta el momento, la app contempla la nomenclatura de alcanos, alquenos, alquinos y aromáticos y, en una siguiente fase de diseño, se pretende incorporar otros grupos funcionales según las reglas IUPAC^{1,2,3,6,7}. El juego consiste de 4 niveles, donde hay que identificar de tres opciones, el nombre correcto de la estructura que aparece de forma aleatoria. El nivel más básico recibe el nombre de “Nini”, el siguiente en complejidad “Estudiante”, el tercero “Químico” y el más avanzado “Nobel”. El jugador comienza en el primer nivel y sólo hasta haber completado el 90% se desbloquea el siguiente. Además, dispone de tres vidas que se van agotando a medida que cometa errores. El agotar las vidas le obliga a que tenga que volver a empezar el nivel. El score de los jugadores puede ser monitoreado en el “GameCenter” de Apple.



Figura 1. Imagen de la app que aparece en los dispositivos móviles

Objetivos y metas:

Explorar la aceptación que tiene la app-juego creada por nuestro grupo entre los alumnos de los cursos de Química Orgánica Estructural y estimar si existe diferencia significativa en el aprendizaje de la nomenclatura entre los estudiantes que la incorporan como herramienta de estudio y los que no lo hacen. Todo ello con la finalidad de que los alumnos de cualquier curso básico de Química Orgánica de cualquier nivel o universidad mejoren y potencialicen sus habilidades en el manejo de la nomenclatura de los compuestos orgánicos de una forma divertida y simple.

Metodología

A un grupo de estudiantes del Curso de Química Orgánica Estructural del Tec de Monterrey, Campus Querétaro del semestre agosto-diciembre de 2014, se les pidió usar la app por primera vez y se registraron en video algunas de sus opiniones. Con la información obtenida, se procedió a su implementación en los siguientes tres semestres y se documentaron las calificaciones obtenidas en el tema de un total de 158 alumnos. Estas calificaciones fueron clasificadas en dos categorías: la de alumnos que usaron la app (APP) y la de los alumnos que no la usaron (SINAPP). Para comparar ambos grupos de calificaciones, de cada semestre y estimar estadísticamente si había diferencia significativa entre ellos, primero se realizaron pruebas de distribución normal a cada grupo y posteriormente se aplicó la prueba “t” de Student para comparar ambos grupos con un 95% de confianza. Para los cálculos estadísticos se usó el software MiniTab Express™ versión 1.4.0 (424835).

Resultados y Discusión

Como se aprecia en la tabla 1, las poblaciones a ser comparadas SINAPP fueron similares en los tres semestres a diferencia de las poblaciones APP donde hubo gran diferencia. Esto es debido a que la población estudiantil de esta materia varía cada semestre, sin embargo, todas las poblaciones analizadas tuvieron una distribución normal probada previamente al análisis estadístico. En todos los semestres, las medias de los grupos SINAPP estuvieron debajo del 70, mientras que las que sí la usaron estuvieron por encima de esta cifra. Los resultados estadísticos obtenidos al realizar la prueba “t” de Student muestran una diferencia de medias en todos los semestres que van por encima de los 10 puntos hasta llegar a los 23. Esta diferencia denota un incremento de calificaciones en las poblaciones APP respecto a las SINAPP. La prueba definitiva de la diferencia significativa entre ambos grupos es el resultado de P-Value que resultó ser distinto a cero. Siendo casi la misma en los semestres em15 y ad15 y que puede ser interpretada como que la herramienta que creamos está haciendo diferencia entre los alumnos que usan la app.

Tabla 1. Resultados estadísticos al correr prueba “t” de Student entre los grupos de distribución normal que no usaron la app (SINAPP) y de los que la usaron (APP) de tres semestres consecutivos. EM15 = enero-mayo 2015; AD15 = agosto-diciembre 2015. □₁:media SINAPP; □₂:media APP. Variancias distintas. Hipótesis Nula H₀: □₁-□₂= 0, Hipótesis alternativa H₁: □₁-□₂≠ 0

Semestre	Modalidad	Población	Media	Diferencia de medias, 95 % CI	Desviación Estándar	P-Value
EM15	SINAPP	14	51.143	-23.494	22.620	0.0021
	APP	33	74.636		12.072	
AD15	SINAPP	11	67.636	-19.964	6.392	0.0022
	APP	15	87.6		15.408	
EM16	SINAPP	17	65.235	-11.299	13.512	0.0050
	APP	58	76.534		12.316	

Esta diferencia también puede apreciarse en la figura 2, donde las graficas de poblaciones que jugaron y de las que no jugaron de cada semestre muestran en general que, el grueso de la población, desde el 75 % (grupo EM16) hasta el 100 % del grupo (EM15) que usó la app tuvieron mejores calificaciones. Es notable la tendencia del grueso de la población que usó la app de incrementar sus notas. Es probable que, en los semestres donde no toda la población mejoró notas pese haber usado la app, como en el semestre EM16,

haya factores que influyan en este comportamiento y que serán considerados en experimentos futuros en una segunda fase de mejoras y actualización de dicha app. Entre estos factores se encuentra la posibilidad de que algunos alumnos jugaran sin estar conscientes de cómo se estaban aplicando las reglas y que por ende no hayan logrado el aprendizaje requerido.



Figura 2. Comportamiento de medianas de la población de alumnos que no usaron la app y de los que sí la usaron en los semestres A. em15; B. ad15 y C. em16.

Conclusiones

El hecho de que se haya encontrado una diferencia significativa en el desempeño de los estudiantes durante tres semestres consecutivos y la aceptación que muestran los alumnos que la han jugado es congruente con las tendencias actuales sobre el incorporar este tipo de herramientas tecnológicas simples, divertidas e interactivas en el aprendizaje de los alumnos. No sólo por el tipo de generaciones que ahora tenemos, sino en cualquier población porque ¿a quien no le gusta aprender mientras se divierte?

Se contempla que debido a los resultados obtenidos, la app entre en una segunda fase en la que se incluyan otros grupos funcionales usando diseño de experimentos y controlando más factores al aplicar la app en los alumnos y poder estimar su comportamiento.

Dadas sus características, es posible replicar el modelo en otros temas de química y porqué no la posibilidad de que otras academias la incluyan para mejorar algunas habilidades de los alumnos.

Bibliografía

1. Edición electrónica de las reglas de la IUPAC: <http://www.acdlabs.com/iupac/nomenclature>
2. International Union of Pure and Applied Chemistry. A Guide to IUPAC Nomenclature of Organic Compounds (Recommendations 1993). Blackwell Scientific publications, 1993.
3. International Union of Pure and Applied Chemistry. Nomenclature of Organic Chemistry, Sections A, B, C, D, E, F and H. 4th ed. Pergamon Press, 1979.
4. Mendenhall W, Beaver Robert J, Beaver Barbara M. (2010). Introducción a la Probabilidad y Estadística 13va Edición. Cengage Learning. Recuperado el 6 de Junio de 2016 de: http://investigadores.cide.edu/aparicio/data/refs/Mendenhall_Prob_Estadistica_13.pdf
5. MiniTab Express™ versión 1.4.0 (424835)
6. Página de la IUPAC en internet: <http://www.chem.qmw.ac.uk/iupac/>
7. Wade L G Jr (2012). Química Orgánica, Vol 1 y 2, 7ma edición. Pearson Education de México S.A. de C.V.

EL CONOCIMIENTO PEDAGÓGICO DE PROFESORES DE QUÍMICA DEL NIVEL MEDIO SUPERIOR

Rufino Trinidad Velasco¹

Flor de María Reyes Cárdenas²

1: IEMS-Iztacalco. rtvel6510@gmail.com

2: Facultad de Química-UNAM

RESUMEN

Se documentó el conocimiento pedagógico (CP) de los profesores de química del nivel medio superior en el contexto del *Instituto de Educación Media Superior de la Ciudad de México*. Se utilizó una metodología fenomenográfica para documentar y analizar la experiencia docente en una clase de química para lo cual se construyeron categorías de análisis. Esta investigación muestra que la categorías más importantes para los profesores de química de este estudio son la de comprensibilidad (conocimiento dirigido al aprendizaje) y la interacción profesor-estudiante.

INTRODUCCIÓN

En general, los profesores del nivel medio superior no cuentan con una formación docente formal, es decir, no estudian una licenciatura para ser profesores de química, de física, etc.; más bien son profesionales de la disciplina correspondiente y el conocimiento que tienen acerca de la docencia, lo van adquiriendo con la experiencia y con cursos esporádicos a lo largo de su labor docente. Diversos investigadores han encontrado que la forma en como los maestros enseñan, según lo medido por el rendimiento en clase, es el segundo predictor más potente de lo mucho que los estudiantes aprenderán (Peterson y cols., 1992, p. 58). En este sentido, es importante y necesario conocer cuál es el conocimiento con que cuentan estos profesores del nivel medio superior, que les permite realizar su labor e intervenir en los procesos de enseñanza-aprendizaje.

En las últimas décadas se ha puesto la atención en tres categorías de conocimiento del profesor: el conocimiento del contenido, el conocimiento pedagógico del contenido y el conocimiento pedagógico general (CPG), categorías presentadas por Shulman (1987, p. 9). Existen numerosas investigaciones sobre las dos primeras categorías de conocimiento, pero sobre el CPG no se ha puesto mucha atención. Por lo anterior, en este trabajo se pretende avanzar en el estudio del CPG, el objetivo de este trabajo es: Conocer el conocimiento pedagógico de los profesores de química del nivel medio superior en el contexto del *Instituto de Educación Media Superior de la Ciudad de México* (IEMS).

MARCO TEÓRICO

El CPG es un componente central del conocimiento del profesor, pero no hay un acuerdo generalizado sobre qué significa exactamente este conocimiento y con qué contribuye este dominio al conocimiento básico de los profesores (Garrahy y cols., 2005, p. 56; König y cols., 2011, p. 188; Voss y cols., 2011, p. 952). El CPG se etiqueta como: fundamentos educativos, métodos de enseñanza, pedagogía general, psicología educativa, (König y cols., 2011, p. 196; König y cols., 2014, p. 77); lo que de alguna manera limita su campo de acción, ya que las definiciones convergen en describirlo como genérico y de dominio general, pero difieren en las especificaciones de sus componentes (Voss y cols., 2011, p. 953).

Se tomaron como referencia las consideraciones de Voss y cols. (2011, p. 953), quienes amplían la definición de CPG usando el término Conocimiento Pedagógico/Psicológico General (CPPG). A partir del análisis de diversos modelos de aprendizaje escolar, encuentran que el aprendizaje de los estudiantes es un proceso situado siempre en el ambiente social de la clase; lo cual implica dos desafíos principales: los profesores tienen que saber cómo organizar y manejar el aula y mantener a los grupos de estudiantes en la tarea (*gestión del aula*); y necesitan estar familiarizados con una variedad de *métodos de enseñanza* y saber cómo orquestarlos, considerando principalmente que tienen que trabajar con una diversidad de estudiantes. Además, el conocimiento de la *evaluación de la clase* es crucial para que los maestros evalúen el progreso

de los estudiantes hacia sus metas y para ayudarles a adaptar su enseñanza a las necesidades individuales de sus estudiantes.

Las características individuales del estudiante también determinan su éxito en el aprendizaje en una clase dada. Así, aspectos psicológicos tales como las habilidades cognitivas generales, las características motivacionales y afectivas y el conocimiento previo juegan un papel importante. Los estudiantes difieren en estas características y los profesores necesitan saber cómo tratar con esta heterogeneidad. Por lo tanto, otro aspecto relevante del conocimiento de los profesores es el conocimiento de los *procesos de aprendizaje y las características individuales*.

METODOLOGÍA

Se documentó el conocimiento pedagógico de 2 profesores de química del IEMS con características similares: ambos son egresados de licenciatura (Química en Alimentos y Químico Fármaco Biólogo), cuentan con un diplomado en enseñanza de la ciencia y tienen cerca de 15 años de experiencia docente.

Dado que en este estudio nos interesa describir el conocimiento pedagógico de los profesores de química, que ponen en juego en la enseñanza (y no describir directamente la enseñanza), hemos elegido el enfoque fenomenográfico (Marton, 1986, p. 28). Las clases de los profesores fueron videograbadas e inmediatamente después de que terminó la clase, se le pidió a cada profesor que viera el vídeo; mientras el profesor observaba el vídeo, se le pidió recordar en voz alta lo que estaba pensando, mientras llevaba a cabo la enseñanza del segmento particular que se estaba viendo (para esto se utilizó una grabadora de audio). Sus recuerdos verbales proporcionaron los datos de la memoria verbal en este estudio (Gatbonton, 1999, p. 37). Los recuerdos grabados de cada profesor fueron transcritos textualmente y después se sometieron a un análisis cualitativo destinado a identificar las categorías de ideas pedagógicas involucradas (Gibbs, 2012).

Después de numerosas lecturas a las transcripciones, se identificaron unidades de pensamiento pedagógico (UPP), las cuales son unidades de análisis, que son segmentos cortos de texto obtenidos a partir de la segmentación de los textos transcritos (Gatbonton 1999, p. 38; 2008, p. 166); por ejemplo: *“entonces al arrojar una serie de preguntas, así abiertas, y ver las respuestas.”* Estas UPP se agruparon en subcategorías y posteriormente fueron contrastadas con las categorías que presenta Gatbonton (1999, p. 38) para construir las categorías de nuestra investigación.

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Las UPP se agruparon en 14 subcategorías (SC) que se presentan a continuación, acompañadas de un número entre paréntesis, por ejemplo, SC 1 “Cuestionamiento sobre el conocimiento de los alumnos” (12). Este número indica que 12 son las UPP que agrupa esta subcategoría.

SC 1 Cuestionamiento sobre el conocimiento de los alumnos (12)	SC 8 Aplicación de lo aprendido (9)
SC 2 Contenidos a abordar (3)	SC 9 Explicaciones del profesor (8)
SC 3 Énfasis en la falta de comprensión de los contenidos (7)	SC 10 Comprensión de contenidos (12)
SC 4 Establecer conocimiento básico (4)	SC 11 Interacción profesor-estudiante (19)
SC 5 Contenidos revisados anteriormente (5)	SC 12 Sobre la dinámica de la clase (6)
SC 6 Secuencia de contenidos (4)	SC 13 Interacción estudiante-estudiante (4)
SC 7 Material de apoyo (9)	SC 14 Estado de ánimo (8)

En esta relación de subcategorías puede apreciarse que la *Interacción Profesor-Estudiante* ocupa el lugar más relevante en el pensamiento pedagógico de los profesores de química de este estudio, de acuerdo con el número de UPP incluidas; seguida del *Cuestionamiento sobre el Conocimiento de los*

Alumnos y de la *Comprensión de Contenidos*, que indica la importancia que le dan estos profesores a estos aspectos en el proceso de la enseñanza. Ejemplos de estas UPP son: “*era importante esa situación de como charla; como establecer lluvia de ideas*”; “*de exploración de ideas y voy tratando como de acentuar, guiar esa conversación*”; “*ir como sondeando si ya está clara la idea*”, respectivamente.

Al contrastar estas subcategorías con las categorías reportadas por Gatbonton (1999) se encontraron cinco en común, que son las cinco primeras (A-E) que se presentan, para estas algunas subcategorías quedaron agrupadas en las categorías. Adicionalmente se mantuvieron 4 categorías que conservan el mismo nombre que las subcategorías que lo conforman. Las categorías de este estudio se presentan a continuación con una letra (A-I) seguida del nombre y de un paréntesis que contienen a las SC y a las UPP que se agrupan:

A Carácter afectivo (SC: 14; UPP:8)	F Material de Apoyo (SC: 7; UPP: 9)
B Comprensibilidad (SC: 1, 3, 8, 10; UPP: 40)	G Explicaciones del Profesor (SC: 9; UPP:8)
C Contenidos (SC: 2, 4, 6; UPP: 11)	H Interacción Profesor-Estudiante (SC: 11; UPP:19)
D Sondeo del Conocimiento Previo (SC: 5; UPP:5)	I Interacción Estudiante-Estudiante (SC: 13; UPP: 4)
E Control del Proceso (SC: 12, UPP: 6)	

En esta agrupación es claro que la categoría más importante para los profesores de química de este estudio es la de *Comprensibilidad*, es decir, el conocimiento que va dirigido al aprendizaje de los estudiantes, que se ocupa desde si los estudiantes están entendiendo (“*entonces al arrojar una serie de preguntas, así abiertas, y ver las respuestas*”); hasta la aplicación de lo aprendido (“*replicar el ejercicio que tenía desde el inicio con la intención de que me hicieran un modelo*”).

Seguida de esta categoría, se encuentra la de *Interacción Profesor-Estudiante*, donde el profesor de química dirige su conocimiento pedagógico hacia la interacción con todos los estudiantes, hacia su participación en el desarrollo de la clase y manifiesta la preocupación por los estudiantes que interactúan menos (“*yo quería que participara más*”). Y la tercera categoría más importante es la de *Contenidos*, que agrupa a las SC siguientes: Contenidos a abordar, Establecer conocimiento básico y Secuencia de contenidos.

En un nivel intermedio quedan las categorías *Material de Apoyo* y *Explicaciones del Profesor*, que tiene que ver con los recursos didácticos con que cuenta el profesor de química para la enseñanza (“*el pizarrón es como un apoyo en función también de las dudas, de los comentarios*”); así como la categoría *Carácter Afectivo* que se refiere a las actitudes y estados de ánimo de los estudiantes durante el desarrollo de la clase (“*es que como que los estudiantes se inhibían mucho*”).

CONCLUSIONES

Se encuentra una relación entre las categorías construidas en esta investigación y los dominios de conocimiento pedagógico que presenta Voss y cols. (2011, p. 953). A continuación de presentan las categorías en relación con los *dominios pedagógicos* de Voss y cols.: La categoría con más UPP en este estudio fue comprensibilidad, que se relaciona con *procesos de aprendizaje y las características individuales* y en la que también se encuentra la categoría carácter afectivo. La segunda categoría con más UPP es interacción profesor-estudiante que se relaciona con la *gestión del aula*. Contenidos es la tercera categoría con más UPP pero no se relaciona directamente con los dominios de conocimiento pedagógico sino con el disciplinar. Y por último material de apoyo y explicaciones del profesor se relaciona con *métodos de enseñanza* (Voss y cols., 2011).

Esta investigación aporta información sobre el conocimiento pedagógico de los profesores de química en nivel medio superior, que si bien dan una alta importancia a la parte pedagógica, también a la disciplinar. El conocimiento pedagógico es una parte fundamental del conocimiento del profesor (Shulman,

1987). A pesar de que en muchos países proporcionan las oportunidades correspondientes para aprender el Conocimiento Pedagógico en programas de formación docente; en nuestro país generalmente no existe esa oportunidad para la mayoría de los profesores de nivel medio superior, por lo que importante documentar el conocimiento pedagógico con que estos cuentan.

BIBLIOGRAFÍA

- Garrahy, D. A., Cothran, D. J., Kulinna, P. H., (2005). Voices from the trenches: an exploration of teachers' management knowledge, *The Journal of Educational Research*, 99, 1, 56-63.
- Gatbonton, E. (1999). Investigating Experienced ESL Teachers' Pedagogical Knowledge, *The Modern Language Journal*, 83, 35-50.
- Gatbonton, E. (2008). Looking beyond teachers' classroom behavior: Novice and experienced ESL teachers' pedagogical knowledge, *Language Teacher Research*, 12, 2, 161-182.
- Gibbs, G. (2012). El análisis de datos cualitativos en investigación cualitativa, Ediciones Morata, Madrid.
- König, J., Blömeke, S., Klein, P., Suhl, U., Busse, A., Kaiser, G. (2014). Is teachers' general pedagogical knowledge a premise for noticing and interpreting classroom situations? A video-based assessment approach, *Teaching and Teacher Education*, 38, 76-88.
- König, J., Blömeke, S., Paine, L., Schmidt, W. H., Hsieh, F-J. (2011). General pedagogical knowledge of future middle school teachers: on the complex ecology of teacher education in the United States, Germany and Taiwan, *Journal of Teacher Education*, 62, 2, 188-201.
- Marton, F. (1986). Phenomenography – A Research Approach to Investigating Different Understandings of Reality, *Journal of Thought*, 21, 28 – 49.
- Peterson, D., Kromrey, J., Lewis, A., Borg, J. (1992). Clinical pedagogy: defining and measuring the teaching of essential and higher order thinking skills, *Journal of Personnel Evaluation in Education*, 6, 57-70.
- Shulman, L.S. (1987). Knowledge and Teaching: Foundations of the New Reform, *Harvard Educational Review*, 57, 1, 1-22.
- Voss, T., Kunter, M., Baumert J. (2011). Assessing teacher candidates' general pedagogical/psychological knowledge: test construction and validation, *Journal of Educational Psychology*, 103, 4, 952-969.

51° Congreso Mexicano de Química
35° Congreso Nacional de Educación Química
2016
Pachuca, Hidalgo

XXV OLIMPIADA NACIONAL DE QUÍMICA: IDENTIFICACIÓN DE LOS ANALGÉSICOS MÁS UTILIZADOS EN MÉXICO, POR MEDIO DE REACCIONES DE IDENTIFICACIÓN Y DE LA CROMATOGRAFÍA EN CAPA FINA.

Patricia Elizalde Galván¹, Fernando León Cedeño^{1*}, **Martha Menes Arzate**^{1,2}, José M. Méndez Stivalet¹ y Gloria Pérez Cendejas¹

1. Departamento de Química Orgánica, Facultad de Química
2. Departamento de Farmacología, Facultad de Medicina

Universidad Nacional Autónoma de México. Ciudad Universitaria, 04510. Delegación Coyoacán. Ciudad de México.

fleonc1207@gmail.com

Dentro del Programa Olimpiadas de la Ciencia, organizadas por la Academia Mexicana de Ciencias y la Facultad de Química de la UNAM, se realizó la XXV Olimpiada Nacional de Química. Dentro de los exámenes que realizaron los alumnos de nivel medio superior, se llevó a cabo un experimento a través del cual identificaron por medio de pruebas a la gota tres compuestos patrones, desconocidos para ellos, los cuales, eran el ácido acetilsalicílico, el paracetamol y la cafeína. Por medio de un análisis por Cromatografía en Capa Fina, tuvieron que identificar, con base en su R_f , dos muestras comerciales problema: Aspirina o Panadol, en presencia (o no) de cafeína.

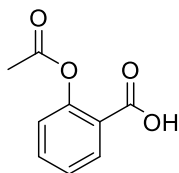
ANTECEDENTES

Dentro del Programa Olimpiadas de la Ciencia, organizadas por la Academia Mexicana de Ciencias y la Facultad de Química de la UNAM, se realizó la XXV Olimpiada Nacional de Química en la Ciudad de Guanajuato, Guanajuato a principios del mes de marzo, con el fin de seleccionar a los 15 mejores alumnos de nivel medio superior de todo el País, para integrar la selección que va a representar a México en la Olimpiada Internacional de Química, la cual se va a realizar en Tbilisi, Georgia, y en la Olimpiada Iberoamericana de Química, en Colombia. Dentro de los exámenes que realizaron los alumnos se llevó a cabo un experimento a través del cual tuvieron que identificar por medio de pruebas a la gota tres compuestos patrones, desconocidos para ellos y los cuales eran el ácido acetilsalicílico, el paracetamol y la cafeína. Una vez que identificaron estos compuestos, tuvieron que deducir por medio de un análisis por Cromatografía en Capa Fina, cuáles fueron las dos muestras problema que se les entregaron, siendo una de ellas la Aspirina (ácido acetilsalicílico) o el Panadol (paracetamol). La otra muestra podría ser Cafiaspirina (ácido acetilsalicílico + cafeína) o Saridón (paracetamol + cafeína).

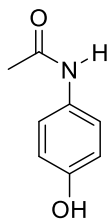
OBJETIVOS

- (1) Que el alumno identifique por medio de pruebas a la gota, los siguientes grupos funcionales: un ácido carboxílico, un fenol y por pruebas de solubilidad en medio ácido un grupo amino.
- (2) Que conozca y aplique la técnica de Cromatografía en Capa Fina, para realizar un análisis cualitativo con el fin de identificar 2 muestras problema.
- (3) Que el alumno compruebe que, en los analgésicos de uso común, y que muy probablemente él ha llegado a utilizar, se encuentran los principios activos ya mencionados.

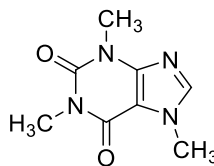
En la actualidad entre los analgésicos que más se utilizan en México y que se encuentran en cualquier farmacia del País, contienen en su formulación alguno de los siguientes compuestos:



ÁCIDO ACETILSALICÍLICO
(ASPIRINA)



PARACETAMOL
ACETAMINOFENO
TYLENOL



CAFEÍNA

Dentro de las marcas comerciales que se pueden encontrar en estos momentos en nuestro País, se encuentran los siguientes:

NOMBRE COMERCIAL	PRODUCIDO POR:	COMPOSICIÓN POR TABLETA:
<i>ASPIRINA</i>	Bayer de México, S.A. de C.V.	ÁCIDO ACETILSALICÍLICO 500 mg
<i>CAFIASPIRINA</i>	Bayer de México, S.A. de C.V.	ÁCIDO ACETILSALICÍLICO 500 mg CAFEÍNA 30 mg
<i>PANADOL</i>	SmithKline Beecham, México, S.A. de C.V.	PARACETAMOL 500 mg
<i>XL-DOL</i>	Selder, S.A. de C.V.	PARACETAMOL 500 mg
<i>SARIDÓN</i>	Productos Roche, S.A. de C.V.	PARACETAMOL 500 mg CAFEÍNA 30 mg

En todas las presentaciones se utiliza como excipiente al almidón o bien la metilcelulosa, en la cantidad suficiente para formar la tableta. En este experimento, el alumno tuvo que identificar, por medio de reacciones características de un grupo funcional (pruebas a la gota), pruebas de solubilidad y un análisis por cromatografía en capa fina, los 5 sólidos que se encontraban en su mesa de trabajo, en los recipientes de plástico que tenían las letras **A**, **B**, **C**, **D** y **E**.

Los compuestos **A**, **B** y **C**, se encontraban puros y podrían ser el ácido acetilsalicílico, el paracetamol y en presencia (o no) de cafeína. El sólido **D** era una tableta, que podría ser de Aspirina® o Panadol®. Y finalmente el sólido **E** era una tableta que podría ser de Saridón® o Cafiaspirina®.

PRIMERA PARTE.

IDENTIFICACIÓN DE LOS COMPUESTOS A, B y C:

El alumno siguió cada uno de los siguientes pasos, para que tuviera las evidencias necesarias para que pudiera identificar a los compuestos **A**, **B** y **C**. Para lograr lo anterior, el alumno colocó una pequeña cantidad de cada uno de compuestos, por ejemplo, del compuesto **A**, en tres tubos de ensayo (tubos 1, 2 y 3) y se le pidió que anotara sus observaciones y completara con ellas la siguiente tabla.

Pruebas identificación	de	COMPUESTO			OBSERVACIONES
		(+) se disolvió	o dió	reacción colorida	
		A	B	C	
a) HCl 5% ffff					
b) NaHCO ₃ 5%					
c) Prueba con FeCl ₃ (cloruro férrico)					

SEGUNDA PARTE.

IDENTIFICACIÓN DE LAS TABLETAS D y E:

PARTE EXPERIMENTAL

Para identificar las **tabletas D y E**, se debe de extraer el principio activo de la tableta problema. Para esto todo el contenido molido de cada una de las dos tabletas **se coloca por separado** en los matraces Erlenmeyer de 50 ml. En cada uno de ellos se adicionan 10 ml de acetato de etilo y se agita la mezcla durante 5 minutos. La mezcla se filtra por gravedad por medio de un embudo de vidrio con tallo corto, recibiendo el filtrado de cada tableta en sus respectivos tubos de ensayo (**disoluciones D y E**). En la parte superior e inferior de la placa se trazan con un lápiz dos líneas horizontales como se indica en la siguiente figura. La línea inferior se divide en 5 partes equidistantes entre sí, se marcan, y sobre las tres primeras marcas se aplican las soluciones de los tres estándares de ácido acetilsalicílico, paracetamol y cafeína. En los siguientes dos puntos el alumno aplicó las soluciones en diclorometano de las **tabletas D y la E** respectivamente. Una vez que el alumno aplicó todas las soluciones sobre la fase estacionaria (tanto de los 3 estándares como las de las dos tabletas), se dejó evaporar el diclorometano y la placa la introdujo en la cámara de elución (frasco Gerber® con tapa) el cual contenía una mezcla de hexano-acetato de etilo (20:80). Dejó eluir la mezcla de disolventes hasta la parte superior de la placa (la cual estaba marcada con lápiz), con cuidado sacó la cromatoplaque y dejó evaporar la mezcla de disolventes. Se dejó revelar la placa con vapores de yodo. El alumno determinó los valores de R_f , los cuales reportó y así mismo tuvo que deducir con base a los datos de las pruebas a la gota y el análisis por cromatografía en placa fina, la composición de las dos tabletas **D y F**.

RESULTADOS OBTENIDOS.

De los 60 alumnos que realizaron este experimento, 50 acertaron correctamente cuales eran sus compuestos A, B y C. Y de los mismos 60 alumnos, 40 acertaron correctamente cuales eran sus compuestos D y E.

BIBLIOGRAFÍA

1. Pavia, D.L.; Lampman, G.M.; and Kriz, G.S.; *Introduction to Organic Laboratory Techniques, A contemporary approach*, pp 45-49, 3rd. Edition, Ed, Saunders College Publishing, Harcourt Brace College Publishers, Fort Worth, USA, 1988.
2. Mayo, D.W.; Pike, R.M.; and Trumper, P.K.; *Microscale organic laboratory with multistep and multiscale synthesis*, pp. 82-84, 4th. Edition, Ed. John Wiley & Sons, New York, N.Y., 2000.

ANÁLISIS DE LA PRESENCIA DE ACTIVIDADES QUE FAVORECEN EL DESARROLLO DE HABILIDADES CIENTÍFICAS EN GUIONES EXPERIMENTALES PARA EL LABORATORIO DE QUÍMICA GENERAL

Autores: **Flor de María Reyes Cárdenas**¹, Julieta Salcedo Velasco¹, Mercedes Llano Lomas¹, Elizabeth Nieto Calleja¹, Kira Padilla Martínez¹

¹Facultad de Química, UNAM, fmreyes@unam.mx

Resumen

Esta investigación tiene un corte cualitativo en la que se llevó a cabo el análisis de las actividades que involucra el primer guion experimental que se realiza en el Laboratorio de Química General (LQG). Uno de los resultados más relevantes es que el guion analizado carece de objetivo explícito, lo que genera apreciaciones diferentes sobre las habilidades científicas que se desarrollan en él, y en este sentido este guion tiene posibilidades de llevarse a cabo desde un ejercicio práctico hasta una investigación, siendo esta última la forma en que se desarrollan de mejor forma las habilidades científicas.

Introducción

Generalmente el trabajo experimental en Química se implementa como una colección de datos y su interpretación y de acuerdo con Schauble *et al.* (1991) “*la evidencia sugiere que los modelos explicativos pueden no generarse de los datos obtenidos si no se fomenta explícitamente su construcción*”. El trabajo experimental debe promover la reflexión, la toma de decisiones y la argumentación, “*la eficiencia del trabajo en el laboratorio... puede ser potencializada al crear más oportunidades para que los estudiantes conversen acerca del propósito de la actividad... y el significado de sus hallazgos a la luz de los contenidos teóricos*” (Hodson, 1998). En este sentido, de acuerdo con Caamaño (2005), el trabajo experimental debe promover la observación e interpretación de fenómenos, el aprendizaje de los procedimientos de investigación e incorporar la elaboración de los modelos químicos escolares.

Si bien hay una variedad de interpretaciones respecto al trabajo experimental, de los múltiples trabajos de investigación estudiados por Nieto y Chamizo (2013, p. 14), se encuentran los siguientes acuerdos:

- 1) El trabajo práctico en química apela a la experimentación.
- 2) El propósito de la enseñanza de las ciencias es que los alumnos relacionen el complejo mundo con el de los conceptos construidos a lo largo de la historia.
- 3) Hay distintos tipos de trabajo experimental cada una con diferentes objetivos.
 - a) *Ejercicios prácticos*, para desarrollar técnicas específicas o para realizar experimentos que corroboren la teoría.
 - b) *Experiencias*, para tomar conciencia de determinados fenómenos del mundo, por ejemplo, experimentos ilustrativos que expliquen un principio o una relación entre variables.
 - c) *Investigaciones*, para resolver un problema abierto -a diferencia de los ejercicios prácticos que son cerrados.

De acuerdo con Nieto y Chamizo (2013) en la Facultad de Química de la UNAM, se han desarrollado diversos proyectos de enseñanza experimental, “*que han respondido a diversos enfoques pedagógicos vigentes en el momento de su aplicación; o bien, a demandas sociales [y/o] ambientales, así como al interés de ciertos grupos de profesores por renovar la docencia.*” Algunas de las modificaciones realizadas se reflejan en los guiones experimentales desarrollados.

Objetivo

Documentar la presencia de actividades que favorecen el desarrollo de habilidades científicas en guiones experimentales utilizados actualmente en el Laboratorio de Química General.

Metodología

Esta investigación tiene un corte cualitativo y se eligió como instrumento de evaluación un cuestionario de preguntas abiertas (rejilla de análisis) que toma como base la propuesta de Torregrosa *et al.* (2005, p. 88-90) para dar origen a las preguntas (P) uno a siete de la Tabla 1 y se incorporaron 2 preguntas adicionales, relacionadas con el contenido disciplinar del guion experimental (P8 y P9).

Se pidió a 10 profesores, el 23% de los imparten el LQGI, que participaron en un curso-taller intersemestral, que se reunieran en cuatro equipos y se entregó a cada equipo el guion experimental y el programa de estudio de la asignatura QGI y se les pidió que completaran, previa discusión, la “Rejilla de análisis”. El guion experimental tiene por título “Ejemplos de mezcla homogénea y heterogénea” y es el primero que realizan los alumnos de nuevo ingreso. Involucra los conceptos de disolución, densidad y solubilidad y se busca que el alumno se familiarice con el material volumétrico del laboratorio.

Las rejillas se sometieron a un análisis cualitativo destinado a identificar en las respuestas las ideas presentes y con base en esta información se construyeron cuatro ejes de análisis.

Tabla 1. Rejilla de análisis de la presencia de actividades que favorecen el desarrollo de habilidades en materiales educativos.

<p>P1. ¿La práctica tiene objetivo? ¿Cuál es? ¿Es explícito o implícito?</p> <p>P2 ¿La práctica tiene un problema o una pregunta de investigación? ¿Cuál es? ¿Es explícito o implícito?</p> <p>P3 ¿El problema de investigación tiene un nivel de dificultad adecuado para el alumno?</p> <p>P4 ¿Se realizan análisis cualitativos y significativos que ayudan a comprender y a acotar el problema?</p> <p>P5 ¿Son necesarias las matemáticas o la lógica matemática en alguna parte de la práctica? ¿En cuál o cuáles?</p> <p>P6 Considerando el objetivo y el problema de investigación, ¿es apropiado diseño experimental para el objetivo propuesto?</p> <p>P7 ¿Es posible responder la pregunta o problema de investigación sin realizar el procedimiento experimental?</p> <p>P8 ¿Qué conceptos y habilidades desarrollan los alumnos con esta práctica?</p> <p>P9 ¿Cuál es la relación del objetivo del guion experimental con el programa de estudio?</p>

Resultados y análisis de resultados

A continuación, se presentan los cuatro ejes de análisis obtenidos (A, B, C y D) con algunos de los resultados más relevantes con extractos de las respuestas en cursivas y con un paréntesis al lado con letra E seguida de un número (1-4) que corresponde al número de equipo que provee la respuesta textual.

A. Nivel de dificultad de las situaciones problemáticas. Se agrupan las respuestas de las primeras tres preguntas.

P1. Los profesores coinciden que el objetivo del guion experimental (P1) se encuentra de forma implícita. Los equipos escribieron distintos objetivos, por ejemplo: "*Conocimiento del material del laboratorio, conocimiento por parte de los alumnos sobre las técnicas para medir y pesar, identificar el tipo de mezclas*" (E2); "*Conocimientos y manejo de material de laboratorio, conocer los conceptos de solubilidad y densidad, manejar el concepto de disolución*" (E3). La similitud entre estas respuestas es el manejo del material de laboratorio, dentro de las variaciones un equipo incorpora la solubilidad y la densidad mientras que el otro se aboca al tipo de mezclas. Es decir, las diferencias se encuentran en contenidos curriculares y no en técnicas para el trabajo en el laboratorio.

P2. El problema o pregunta de investigación (P2) se encuentra de forma explícita en el guion experimental de acuerdo con los profesores “¿Qué observaciones experimentales permite diferenciar una mezcla homogénea de una heterogénea?”.

P3. El problema o pregunta de investigación tiene un nivel de dificultad adecuado para el alumno (P3) de acuerdo con un sólo equipo (E4) “por tratarse de actividades parecidas a otras realizadas cotidianamente. [Hay] Indicaciones detalladas”. El resto de los equipos dicen que falta definir el problema de investigación, lo que junto con las respuestas de la pregunta P2, parece que no consideran que la pregunta planteada sea el problema que tienen que resolver.

B. Análisis cualitativos que ayuden a comprender y acotar las situaciones planteadas, en esta se agrupan P4 y P5.

P4. Todos los equipos mencionan que no se realizan análisis cualitativos significativos que ayudan a comprender y a acotar el problema (P4). Todos los equipos mencionan los cuestionarios del guion experimental y mencionan que estos no concluyen en un buen análisis, por ejemplo: “Las preguntas llevan a errores conceptuales y generalizaciones no adecuadas” (E2).

P5. Tres equipos (E2, E3 y E4) consideran que son necesarias las matemáticas (P5), específicamente para los cálculos (de densidad, de solubilidad o de incertidumbre). El equipo restante (E1) expresa que es una práctica teórica.

C. Estrategia y diseño experimental, aquí se encuentran las preguntas seis y siete.

P6. Tres equipos (E1, E2 y E3) expresan que no es adecuado el diseño experimental para el objetivo propuesto (P6). E1 y E3 expresan que “no hay objetivo” (E1), sin embargo, dijeron que sí se encontraba de forma implícita en la P1 por lo tanto hablar de si es apropiado en cuestión de congruencia parece complicado.

P7. Los equipos expresan que es posible responder la pregunta o problema de investigación sin realizar el procedimiento experimental (P7). En este sentido ese problema o pregunta de investigación es cerrado una vez que se puede responder sin un desarrollo experimental. Lo que nos lleva a preguntarnos si la pregunta de investigación es congruente con la propuesta del guion experimental, que parece apuntar al conocimiento y manejo del material del laboratorio.

P8. Adicionalmente hay una percepción distinta por parte de los profesores en cuanto al tipo de trabajo experimental. Por un lado, el E1 dice que faltan indicaciones, que podría pensarse como una experiencia o una investigación (Nieto *et al.*, 2013); y por otro lado el E2 dice que exagera en el número de pasos y que está demasiado guiado, que podría ser un ejercicio práctico o una experiencia.

D. Relación del guion experimental con el contenido disciplinar

P8. Si bien en el apartado del objetivo del guion experimental encontramos algunas diferencias, al preguntar por los conceptos y habilidades que desarrollan los alumnos con esta práctica (P8), encontramos más similitudes: *iniciarlos en el trabajo de laboratorio* (E1, E2, E3, E4) y *aplicar conceptos teóricos* (E1, E3, E4).

P9. En cuanto a la relación del objetivo del guion experimental con el programa de estudio (P9) un equipo expresa que: “no hay relación directa” (E2), mientras que los otros tres equipos encontraron diferentes contenidos: “Mezclas homogéneas y heterogéneas, clasificar disoluciones, densidad, solubilidad, incertidumbre y anexos...” (E1) que se puede relacionar “con el tema 1.2” (E4) que es concepto de materia. El E3 dice que “Se relaciona con el primer objetivo del programa de estudio” que es “introducir a los estudiantes a los contenidos conceptuales, procedimentales y actitudinales de la química general, que les servirán de base para comprender y profundizar en los diversos temas más complejos de las ramas de la química” (FQ, 2016).

Conclusiones

En esta investigación se realizó un análisis crítico sobre el desarrollo de habilidades científicas en los guiones experimentales para el LQGI. Aplicar una red de análisis como la utilizada es útil porque aporta información relevante sobre lo que ya se está haciendo y poder tener elementos para proponer alternativas reales y plausibles.

De los cuatro ejes de análisis: nivel de dificultad de las situaciones problemáticas, análisis cualitativos que ayuden a comprender y acotar las situaciones planteadas, estrategia y diseño experimental, y relación del guion experimental con el contenido disciplinar se encuentra que, este guion experimental podría ser desde un ejercicio práctico, experiencia o una investigación, que acompañado de las diferentes comprensiones del objetivo y del problema de investigación parecen sugerir que dar a conocer a los docentes [al menos] el objetivo del guion experimental podría acotar de mejor manera el tipo de trabajo experimental que se busca.

Desde la premisa de que un fenómeno químico se puede analizar desde diferentes aspectos y variables, un asunto que resalta es que, sin un objetivo claro y explícito, los profesores (y alumnos) inferirán diferentes objetivos, por lo que el guion experimental se llevará a cabo con distinto enfoque. En este sentido, es relevante colegiar el objetivo actual para el trabajo experimental y por lo tanto para cada práctica de forma que se establezca con más claridad el tipo de habilidades de pensamiento que se busca desarrollar.

Referencias

1. Caamaño, A., (2005) Trabajos prácticos investigativos en química en relación con el modelo atómico-molecular de la materia, *Educación Química*, 16(1), 10-19, 2005.
2. FQ, (2016) http://www.quimica.unam.mx/IMG/pdf/1114QuimicaGeneral_I-4.pdf.
3. Hodson, D. (1998). Science fiction: The continuing misrepresentation of science in the school curriculum, *Curriculum Studies*, 6, 191-216.
4. Nieto, E. y Chamizo J.A. (2013) La enseñanza Experimental de la Química. Las experiencias de la UNAM. UNAM. 217
5. Schauble, L., Glaser, R., Raghavan, K., & Reiner, M. (1991). Causal models and experimentation strategies in scientific reasoning. *The Journal of the Learning Sciences*, 1(2), 201-238.
6. Torregosa, J. *et al.* (2005) Desarrollo de competencias en Ciencia e Ingeniería. Hacia una enseñanza problematizada Bogotá: *Cooperativa Editorial Magisterio*. 88-90

PESAR PARA CONTAR

Gisela Hernández Millán y Myrna Carrillo Chávez. Facultad de Química de la UNAM

ghm@unam.mx , myrnacch@yahoo.com.mx

RESUMEN

En este trabajo se presenta una estrategia de enseñanza sobre un tema de difícil comprensión para el estudiante: el concepto de mol. La metodología utilizada consta de varias etapas: investigación bibliográfica de algunos conceptos, determinación de masas relativas, preguntas iniciales para reflexionar, actividad experimental, recolección y análisis de datos. A través de una analogía en donde se utilizan diferentes tipos de botones, los alumnos van avanzando hacia el concepto de mol.

INTRODUCCIÓN

Uno de los temas más difíciles de comprender por los estudiantes que estudian química, es el concepto de mol, como lo han reportado diversos autores (Furió *et al.*, 1999; 2000; 2002; 2006; Garritz *et al.*, 2002. Para los alumnos es muy claro que la unidad de longitud es el metro y la de tiempo es el segundo, porque tienen un concepto de esas magnitudes, cosa que no ocurre con la magnitud “cantidad de sustancia” y su unidad, el mol.

DESARROLLO

Se ha propuesto varias estrategias para hacer a los estudiantes más entendible este concepto, Garritz, *et al.* (2002); Marín, A. y Moreno R, (2010); Castelán, M. y Hernández, G.

Presentamos aquí una estrategia que consideramos ha tenido buenos resultados con los alumnos.

Dicha estrategia consiste de las siguientes etapas:

1. Se pide a los estudiantes que realicen una investigación bibliográfica sobre los siguientes conceptos:
 - a. Cantidad de sustancia y su magnitud
 - b. Hipótesis de Avogadro
 - c. Constante de Avogadro
 - d. Masa molar
2. Determinación de la masa relativa.

Partimos con preguntas como las siguientes:

- a. Aquí tenemos canicas de dos diferentes tamaños. Queremos saber la masa relativa de una con respecto a la otra. ¿cómo lo determinamos?
- b. Surge la idea de que hay que pesar una canica grande y una pequeña y después dividir la masa de la mayor entre la de la menor.
- c. ¿Y si pesamos cinco canicas grandes y cinco pequeñas, se obtendrá la misma masa relativa? ¿Y si pesamos diez? ¿o cincuenta?

La idea que debe quedar muy clara, es que no importa cuántas canicas de cada especie se pesen, mientras se tenga el mismo número de cada una de ellas, la masa relativa será la misma.

3. Después se pide a los alumnos que determinen la masa relativa de tres diferentes tipos de botones.

Se tiene una serie de botones de tres distintos tamaños, cada uno de ellos, se encuentra diferenciado por un color. Los botones más pequeños son de color anaranjado, seguidos de los botones azules y por último los rosados que son los más grandes.

Con ayuda de una balanza digital con sensibilidad de 0.1 g, se determinó la masa relativa de los botones con respecto a los de mayor tamaño. Lo anterior, se realizó considerando una serie de mediciones desde un

botón hasta 12 piezas, encontrando que el experimento puede salir mejor en función de la elección de determinado número de botones. Se analiza con los alumnos la razón de esto último.

Los resultados obtenidos con pesadas de diferente número de botones se muestran en el siguiente cuadro:

# DE BOTONES	MASA (g)			MASA RELATIVA DE BOTONES		
	NARANJA	AZUL	ROSA	NARANJA	AZUL	ROSA
1	0.1	0.2	0.3	1	2.0	3.0
2	0.2	0.5	0.6	1	2.5	3.0
3	0.3	0.7	1	1	2.3	3.3
4	0.3	0.9	1.3	1	3.0	4.3
5	0.4	1.1	1.7	1	2.8	4.3
6	0.5	1.4	2	1	2.8	4.0
7	0.6	1.6	2.3	1	2.7	3.8
8	0.6	1.8	2.5	1	3	4.1
9	0.7	2.1	2.9	1	3.0	4.1
10	0.8	2.3	3.2	1	2.9	4.0
11	0.9	2.5	3.5	1	2.8	3.9
12	0.9	2.7	3.8	1	3.0	4.2

4. A continuación se elige una de las filas, en este caso la número ocho, se encuentran los resultados que se muestran en la tabla siguiente:

	Número de botones	Masa (g)	Masa relativa	Masa en gramos	Número de botones	Masa de un botón (g)
naranja	8	0.6	1	1	13	0.0750
azules	8	1.8	3	3	13	0.2250
rosas	8	2.5	4.1	4.1	13	0.3125

Cabe mencionar que los alumnos se sorprenden cuando encuentran que hay el mismo número de botones, sin importar el tamaño, cuando se pesan los gramos expresados en la masa relativa de cada botón.

5. ANALOGÍA

Se hace una analogía, para ir avanzando hacia el concepto de mol

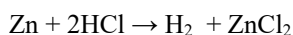
Llamaremos *botonol* al conjunto de 13 botones, y mol a 6.02×10^{23} partículas (átomos, moléculas, iones, etcétera)

La masa los botones, se expresa en *unidades de masa botónica* y la masa de los átomos o moléculas se expresa en unidades de masa atómica, aunque ambas tienen su equivalencia en gramos, como se muestra en la siguiente tabla:

El botonol contiene 13 botones	El mol contiene 6.02×10^{23} partículas
Masa de un boton chico en u.m.b: 1	Masa del hidrógeno en u.m.a: 1
Masa de un boton chico en gramos: 0.0750	Masa del hidrógeno en gramos: 1.66×10^{-24}
Masa de un botonol de botones chicos: 1g	Masa de un mol de hidrógeno: 1g
Masa de un botón mediano: 3 umb	Masa átomo de azufre: 32 u.m-a
Masa de botonol de botones 3g	Masa de un mol de azufre: 32 g

Consideramos que, en esta etapa de la propuesta, los estudiantes ya tienen la idea de que el mismo número de partículas de diferentes sustancias, tienen distinta masa y de que la masa de un átomo o molécula se expresan en una y la de un mol en gramos.

6. Para avanzar hacia la idea de que como no se pueden contar las partículas, se deben pesar, continuamos con la analogía, con ejemplos como los siguientes:
 - a. Se requieren fabricar 500 “chambritas”, cada una con cinco botones. En el almacén se tienen miles de este tipo de botones. ¿Cómo los puedo separar para entregarlos a quienes elaborarán las chambritas?
 - b. ¿Y si se requirieran 15, 000? ¿Sería fácil contarlos? ¿Cómo los obtengo?
 - c. Para la siguiente reacción:



Si se requieren 3.01×10^{23} átomos de zinc, y dado que no es posible contarlos? ¿Cómo nos aseguramos de disponer de ese número de átomos?

CONCLUSIONES

Después de trabajar esta propuesta con diferentes grupos de alumnos durante varios años, podemos concluir que aplican el concepto de masa relativa y les es más fácil comprender que las masas de los elementos que se encuentran en la tabla periódica, son masas relativas.

También comprenden, que las reacciones químicas se dan entre un determinado número (muy grande) de átomos o moléculas, y que, ante la imposibilidad de contarlos, se pueden pesar.

Toman en cuenta la hipótesis de Avogadro para entender cómo se calculan las masas relativas de elementos gaseosos.

BIBLIOGRAFÍA

- Castelán, M. Hernández, G. Estrategia didáctica para apoyar la comprensión de la estequiometría a partir del uso de analogías. <http://www.comie.org.mx/congreso/memoriaelectronica/v10/pdf/carteles/1398-F.pdf>. Consultada 27/06/2016
- Furió C., Azcona, R. y Guisasola, J., (1999). Dificultades conceptuales y epistemológicas del profesorado en la enseñanza de los conceptos de cantidad de sustancia y de mol, *Enseñanza de las Ciencias*, **17**(3), 359-376,
- Furió C.; Azcona, R.; Guisasola, J. y Ratcliffe, M., (2000). Difficulties in teaching the concepts of ‘amount of substance’ and ‘mole’, *International Journal of Science Education*, **22**(12), 1285-1304,
- Furió C., Azcona, R., Guisasola, J. (2002). Revisión de investigaciones sobre la enseñanza–aprendizaje de los conceptos cantidad de sustancia y mol, *Enseñanza de las Ciencias*, **20**(2), 229-242.
- Furio C., Azcona, R. y Guisasola, J. (2006). Enseñanza de los conceptos de cantidad de sustancia y de mol basada en un modelo de aprendizaje como investigación orientada, *Enseñanza de las Ciencias*, **24**(1), 43-58.
- Garritz, A., Gasque, L., Hernandez, G. y Martínez, A.M. (2002). El mol: un concepto evasivo. Una estrategia didáctica para enseñarlo, *Alambique* **33**, 99-109,

LA MODELIZACIÓN, ESTRATEGIA EN CURSOS DE FORMACIÓN DOCENTE.

Autoras: **Elizabeth Nieto Calleja**¹, Myrna Carrillo Chávez¹, Gisela Hernández Millán¹, Norma Mónica López Villa¹.

¹Departamento de Química Inorgánica, Facultad de Química, UNAM, liz@unam.mx

Resumen

La modelización como estrategia de enseñanza, constituye un valioso recurso, tanto para la enseñanza como para el aprendizaje de la química. Se presentan algunas reflexiones, así como los resultados obtenidos por las autoras al impartir un curso de formación docente a profesores química de nivel bachillerato, cuyo tema principal fue el enlace químico, utilizando la modelización para propiciar un mejor aprendizaje por parte de los estudiantes.

Introducción

Tradicionalmente se ha reconocido a la Química como una disciplina difícil, tanto desde el punto de vista de la enseñanza, como del aprendizaje. La experiencia en formación docente de las autoras de este trabajo, en participar en numerosos cursos de actualización ha mostrado cuán difícil es propiciar un cambio didáctico que contribuya a mejorar el aprendizaje de los estudiantes en temas abstractos como el enlace.

Desde hace más de treinta años los educadores han trabajado en la búsqueda de estrategias de enseñanza que logren que los estudiantes aprendan lo que se han propuesto. De acuerdo con Chamizo (2009), en los cursos de formación de maestros se debería abordar la enseñanza a partir de modelos.

La elaboración de modelos es un factor esencial en la enseñanza de las ciencias, utilizar la modelización permite entender la importancia de la historia de la ciencia en la enseñanza, pensar de manera crítica la forma en que se puede enseñar

De acuerdo a Justi (2006), la elaboración de modelos es un factor esencial en la enseñanza de las ciencias. Para que los alumnos comiencen a elaborar un modelo, es necesario involucrarlos en algún tipo de experiencia con el fenómeno o proceso que han de modelar. Es bien sabido que los alumnos llegan a los cursos de ciencias con un gran acervo de ideas previas o concepciones alternativas, que frecuentemente discrepan de las concepciones de la comunidad científica contemporánea. Las ideas previas son las construcciones que elabora toda persona para explicarse los fenómenos que le rodean y los conceptos que intenta aprender; representan un importante obstáculo para la construcción del conocimiento en el aula. Desde este punto de vista Neus (2002) plantea, modelar es llevar a cabo una actividad en la cual la experimentación las representaciones imaginadas y la discusión sobre ellas se relacionan para la construcción de modelos explicativos, que deben ser coherentes con los fenómenos.

Exposición

Como docentes, esto nos ha llevado a buscar propuestas innovadoras susceptibles de proporcionar una imagen más adecuada del trabajo científico y de recuperar el papel motivador de la experimentación para los alumnos.

Para tal efecto adaptamos la propuesta de Justi (2006) para aplicarla en un curso de formación de maestros de bachillerato, se trata de una actividad experimental que tiene como propósito estudiar a tres sustancias con propiedades diferentes (yodo, grafito y azúcar) que tienen en común el mismo tipo de enlace (covalente). Las actividades experimentales permitirán estudiar el comportamiento de estos tres materiales sólidos para que a partir de observar los cambios de sus propiedades físicas puedan relacionar sus interacciones y proponer el modelo que mejor explique sus diferentes comportamientos frente al calentamiento y se lo relacione a su estructura.

Se decidió probar esta propuesta como alternativa a las prácticas tradicionales al tema de enlace químico con el propósito de profundizar y mejorar la forma de analizar las diferentes interacciones (fuertes y débiles) de las sustancias estudiadas.

Esta forma de abordar las propiedades de las sustancias marca un cambio en la metodología de enseñanza, que fomenta el desarrollo de habilidades de pensamiento en los estudiantes así como la modelización, la argumentación.

Basándose en la metodología POE, primero se elaboraron hipótesis respecto a qué les pasaría al yodo y grafito durante y después del calentamiento.

Enseguida realizaron los experimentos, registraron sus observaciones y explicaron lo observado. Después construyeron físicamente modelos para explicar sus observaciones, considerando qué le ocurrió a los átomos de las sustancias antes, durante y después del calentamiento.

Su implementación llevó a organizar a los maestros en equipos de cuatro integrantes para desarrollar la propuesta.

Actividad 1

Para realizar esta actividad, recibirán muestras de yodo (I_2) y grafito ($C_{(graf)}$) que deberán calentar. Antes de realizar este procedimiento, se les solicita hagan una predicción de lo que debe suceder con cada una de ellas, anotándolas en el cuadro siguiente

Sustancia	predicciones	
	¿Qué pasará durante el calentamiento?	¿Qué pasará después del calentamiento?
Yodo		
Grafito		

Indicaciones: Coloquen las mismas cantidades de yodo y de grafito en diferentes tubos de ensayo. Registren las características de cada sólido antes de calentarlos, sujeten cada tubo y caliéntenlos por 3 minutos, registren sus observaciones en el cuadro siguiente:

Sustancia	Observaciones		
	Antes del calentamiento	Durante el calentamiento	Después del calentamiento
Yodo			
Grafito			

Actividad 2: Calentando el azúcar

Coloque una pequeña cantidad de azúcar y caliéntela. Registre sus observaciones en el cuadro:

Antes del calentamiento	Durante el calentamiento	Después del calentamiento

Terminada la fase experimental de las tres sustancias sometidas al calentamiento se solicita que contesten las siguientes preguntas, argumentando sus respuestas.

1. ¿Cómo explican los fenómenos observados?
2. Si hubo diferencias entre sus predicciones y lo que observaron, expliquen a qué piensan que se deben.
3. ¿Cuál es el papel del calor en este experimento?
4. ¿Por qué las transformaciones fueron diferentes en los tres casos?

Actividad 3. Elaborando modelos

- a) Pensando en los átomos que constituyen al yodo, grafito, y el azúcar elaboren modelos que expliquen lo que pasó con cada uno de los sistemas antes, durante y después del calentamiento.
- b) Utilicen para construir sus modelos materiales como: esferas de unicel, palillos, plastilina, pegamento, bombones, tijeras, papeles de colores, lápices, etcétera.

- c) Dibujen con detalle cómo quedaron los modelos que construyeron.
- d) ¿Consiguen explicar con estos modelos lo que sucedió con el grafito, el yodo y el azúcar antes, durante y después del calentamiento? Justifiquen su respuesta.
- e) En el caso del azúcar, elaboren un modelo que explique los enlaces rotos y el gasto de energía utilizado.
- f) En qué se parecen el yodo y el azúcar?

Discusión de resultados:

La discusión grupal de los modelos construidos de todos los equipos es una actividad muy enriquecedora, da pie a conocer las ideas alternativas de los docentes acerca del enlace químico que involucra su conocimiento pedagógico del contenido (CPC) (Garritz *et al*, 2007) en el tema de enlace, así como reconocer que cuando lo apliquen con alumnos se podrá detectar las ideas previas de los estudiantes que, dada su universalidad, no serán muy diferentes de las halladas en las publicaciones. Las actividades realizadas, incluyen análisis de tablas, indagación, argumentación y debates.

Esta estrategia demostró haber desarrollado una comprensión adecuada del fenómeno estudiado y de la importancia de la utilización de modelos en la explicación de la estructura de las sustancias, aspecto que no se toma en cuenta en las prácticas tradicionales.

Los maestros desarrollan una comprensión adecuada del fenómeno estudiado y se convencieron de la importancia de la utilización de modelos en la explicación de la estructura de las sustancias.

Además de llegar al modelo que explica las propiedades de los sólidos covalentes, esta actividad permitió detectar ideas alternativas en relación a otros conceptos relacionados a los cambios observados como: cambios físicos, cambios químicos propiedades como evaporación, fusión sublimación, naturaleza eléctrica de la materia, modelo cinético molecular, interacción eléctrica entre núcleos y electrones, la interacción entre partículas vecinas, aspectos que deben saber los profesores para identificar las estructuras de red como la del grafito (interacción fuertes) y el de las interacciones débiles como el azúcar (interacciones dipolares) el yodo (entre átomos y moléculas).

Conclusiones:

Detectamos que los docentes se entusiasman con las actividades que les exigen retos ya que comprenden los conceptos fundamentales, también coincidieron en que la estrategia es aplicable para alumnos, pero requiere más tiempo para su análisis y reflexión. Consideramos que incluir la construcción de modelos en un curso de formación docente, es un excelente recurso para que los docentes revisen, actualicen y apliquen sus conocimientos, ya que les permitirá desarrollar estrategias de enseñanza más adecuadas e integradoras para sus alumnos.

Concebir el aprendizaje de la Química como un proceso de modelización de los fenómenos implica un cambio sustancial en la forma de enseñarla, llevar a cabo una actividad científica escolar implica realizar una actividad donde la experimentación, la modelización y la argumentación se entrecruzan.

Referencias Bibliográficas

- Chamizo J.A. y García A. (2009) *Modelos y Modelaje en la enseñanza de las ciencias*. México: FQ-UNAM.
- Chamizo J.A (2010) Una tipología de los modelos para la enseñanza de las ciencias. *Rev. Eureka sobre enseñanza y divulgación de las Ciencias*. 7(1), 26-41
- Justi, R. (2006), La enseñanza de las ciencias basada en la elaboración de modelos. *Enseñanza de las Ciencias*, 24 2, 173-184.
- Garritz, R. A., Porro, S., Rembado, F. M. y Trinidad, R. (2007). Latin-American teachers' pedagogical content knowledge of the particulate nature of matter. *Journal of Science Education*, 79-81.
- Sanmartí, N., Márquez C., García P., (2002) Los trabajos prácticos, punto de partida para aprender ciencias. *Aula de Innovación Educativa*, 113,14. 8-14

LA MANTELETA: JARRA DEL BUEN BEBER, UN MATERIAL DIDÁCTICO PARA ORIENTAR A LA POBLACIÓN ESTUDIANTIL SOBRE EL CONSUMO ADECUADO DE BEBIDAS.

Eufrosina Alba Gutiérrez Rodríguez⁴, albagutz@yahoo.com.mx

Miryam Mejía Barrón¹, miryme@gmail.com

RESUMEN

Se elaboró el material didáctico, denominado “Manteleta: Jarra del buen beber”, como parte del proyecto PAPIME PE203215, “Un acercamiento a la orientación alimentaria”, con la finalidad de crear consciencia en nuestros alumnos sobre la cantidad de energía que se consume con la ingesta de bebidas azucaradas y orientarlos sobre el consumo de las mismas. La motivación por elaborar este material surge a partir de que la población mexicana ocupa de los primeros lugares en el consumo de refrescos a nivel mundial, con 163 litros por persona al año, teniendo efectos directos en la salud.

INTRODUCCIÓN

En julio 2013, la Organización de las Naciones Unidas para la Agricultura y la Alimentación (FAO) indica que México ocupa la tasa más alta de obesidad en adultos de los países de la Organización para la Cooperación y el Desarrollo Económico (OCDE). Por otra parte, México es el primer consumidor de refrescos a nivel mundial con 163 litros por persona al año, consumo 40% mayor que el de un estadounidense promedio con 118 litros al año. (Boletín OMS, 2013).

Adicionalmente, los estudiantes de la Escuela Nacional Preparatoria (ENP) que se encuentran entre 15 a 17 años, los cuales según estudios realizados entre el 17-25% consumen más de 750 mL/día de refresco. (Gutiérrez et al, 2009). Esta situación es muy grave ya que estos adolescentes consumen 273 L de refresco al año, y serán candidatos con graves problemas de salud como obesidad, diabetes, hipertensión, síndrome metabólico, caries, entre otras, por ello es importante que tengan información sobre el riesgo que tienen al consumir bebidas con alto contenido calórico.

Por otro lado, en un estudio realizado en nuestro país, se encontró que las principales bebidas consumidas por los mexicanos son los refrescos, aguas frescas, jugos, leche entera, café y té con azúcar agregada, atole, bebidas alcohólicas y bebidas energizantes. (González Chávez A. y cols., 2013)

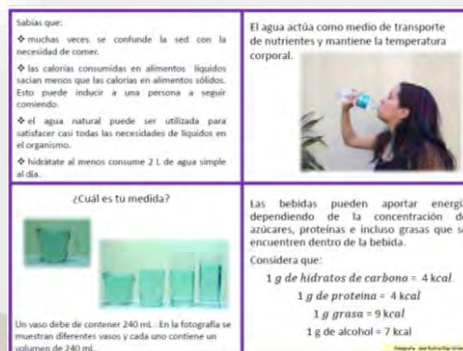
A partir de este referente y con la finalidad de crear consciencia en nuestros alumnos sobre la cantidad de energía que se consume con la ingesta de bebidas, profesoras del área de Química, Biología y la Opción Técnico Especializado en Nutrición de la Escuela Nacional Preparatoria, se dieron a la tarea de elaborar el material didáctico denominado “Manteleta: Jarra del buen beber” tomando como base la guía para la correcta hidratación, que cuenta con seis niveles de porciones de líquidos recomendadas para consumir todos los días (Rivera, 2008).

OBJETIVOS

- Crear consciencia en nuestros alumnos sobre los riesgos de consumir bebidas con alto aporte energético.
- Difundir el material “Manteleta: Jarra del buen beber”

⁴ Escuela Nacional Preparatoria-5 “José Vasconcelos”, UNAM. Calzada del Hueso 729, Ex Hacienda de Coapa

Otra parte se refiere a ¿Cuál es tu medida?, debido a que hay diferentes tamaños de vasos, las recomendaciones de los expertos es que un vaso es equivalente a 240 mL. Sin embargo, en los últimos 20 años se ha modificado esta medida, los recipientes que nos ofrecen en los restaurantes o en el cine son tamaños maxi, súper, mega o jumbo, en donde nos ofrecen más líquido por menos dinero, lo que nos lleva a consumir porciones desmedidas. Los refrescos que se vendían en las fuentes de soda eran de aproximadamente de 120 mL ahora de 521 mL. (Sánchez: 2008).



En la tercera parte, se resalta la importancia del agua, ya que no aporta energía y puede satisfacer todas las necesidades de líquidos de los individuos sanos, la cual es importante para el transporte de nutrientes y mantener la temperatura corporal.

En la última se especifica la energía que pueden aportar las bebidas,

dependiendo de su composición, ya que los azúcares y proteínas aportarán 4 kcal por gramo, mientras que las grasas 9 y el alcohol 7.

Cara D. En esta parte se presentan fotografías que ilustran la comparación entre una bebida y los alimentos que tienen el mismo aporte energético. Por ejemplo, un litro de jugo de naranja proporciona 410 kcal, esa misma energía se consume cuando se come un plato de frijoles, un bistec de res, ½ pieza de elote y una ensalada con lechuga, pimiento, queso y aderezo.

Para esta parte se tomó en cuenta las calorías reportadas en las etiquetas de las bebidas y el tamaño de porción, se consideró que cuando el consumidor compra un refresco de 600 ml, por lo regular se lo acaba y no se sirve sólo una porción de 240 mL. Por ello, el cálculo fue de todo el recipiente. Se realizó la comparación con los alimentos sólidos que aportan esas calorías equivalentes, utilizando para ello las tablas reportadas en los cuadernos de nutrición (Sistema Mexicano de equivalentes, 2014).

La finalidad es hacer evidente, que aunque ambos los alimentos sólidos y la bebida aporten la misma cantidad de calorías, el organismo no registra la ingestión de energía a partir de las bebidas y seguimos comiendo como si las bebidas no aportaran energía, y lo que podemos apreciar es que las bebidas pueden aportar la energía equivalente a una comida completa.

La manteleta fue evaluada por estudiantes y profesores, de acuerdo a la tabla que se encuentra a la izquierda. Los comentarios fueron positivos, indicando que era un material útil e hicieron algunas sugerencias para mejorarla.

CONCLUSIONES

- Es importante crear consciencia en nuestros alumnos que las bebidas pueden aportar mucha energía, como las consumidas en refrescos y jugos.
- La manteleta: La Jarra del buen beber, es una herramienta que ayuda a los estudiantes a identificar si el consumo de líquidos que realizan diariamente es el adecuado.
- A través de las actividades los alumnos identificarán qué bebidas les aportan mayor cantidad de energía y por qué no deben consumirlas con mucha frecuencia.
- El material impreso fue evaluado por los estudiantes para determinar si se cumple con los objetivos planteados y los resultados son favorables.

Pauta para evaluación de material impreso
(Tomado de OPS, 1984)

En una escala de apreciación 1 a 5, califique de acuerdo al grado de cumplimiento: 5 corresponde a un cumplimiento total y 1 indica incumplimiento.

Criterios específicos	1	2	3	4	5
1. Presenta un tema específico en forma completa					
2. El contenido o mensaje es fácilmente comprensible					
3. Las ilustraciones aclaran o complementan lo escrito					
4. El tamaño de la letra facilita la lectura					
5. Constata de elementos de síntesis del mensaje o contenido					
6. Existen elementos para resaltar ideas importantes, por ejemplo, tipo, tamaño, marcación de letras, colores, etc.					
7. La calidad de la ortografía, gramática, puntuación y redacción es apropiada					
8. No está recargado de información escrita					
9. Usa lenguaje que la comunidad entiende					
Total parcial					
TOTAL					

Decisión: Usar como está (40-45 puntos)
Necesita reformas (21-39 puntos)
Rechazado (menos de 20 puntos)
Comentarios:

REFERENCIAS

- Boletín de la organización mundial de la salud (OMS) (2013). La representación en México de la OPS/OMS, acompaña iniciativa para detener la epidemia de obesidad en México. 9 agosto 2013. Consultado: http://www.paho.org/mex/index.php?option=com_content&view=article&id=616:la-representacion-en-mexico-de-la-opsoms-acompana-iniciativa-para-detener-la-epidemia-de-obesidad-en-mexico&Itemid=0
- González Chávez A. y cols. (2013) Posición de consenso sobre las bebidas con edulcorantes no calóricos y su relación con la salud. Revista Mexicana de cardiología, 24 (2): 55 – 68. Consultado en: <http://www.scielo.org.mx/pdf/rmc/v24n2/v24n2a1.pdf>
- Gutiérrez Ruvalcaba, Clara Luz et al. Consumo de refrescos y riesgo de obesidad en adolescentes de Guadalajara, México. Bol. Med. Hosp. Infant. Mex. [online]. 2009, vol.66, n.6, pp. 522-528. ISSN 1665-1146. Consultado en: http://www.scielo.org.mx/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1665-11462009000600006
- Organización Panamericana de la Salud (OPS) (1984) Guía para el diseño, utilización y evaluación de materiales educativos de salud. Serie PALTEX para técnicos medios y auxiliares. Consultado en: <http://www.fmed.uba.ar/depto/edunutri/2015guia.pdf>
- Pérez Lizaur A., Palacios Gonzáles B., Castro Becerra A. y Flores Galicia I. (2014) Sistema Mexicano de Equivalentes. Fomento de Nutrición y Salud, A. C. México.
- Rivera, Juan A, Muñoz-Hernández, Onofre, Rosas-Peralta, Martín, Aguilar-Salinas, Carlos A, Popkin, Barry M, & Willett, Walter C. (2008). Consumo de bebidas para una vida saludable: recomendaciones para la población mexicana. Salud Pública de México, 50(2), 173-195. Consultado en: http://www.scielo.org.mx/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0036-36342008000200011&lng=es&tlng=es
- Sánchez P. A. (2008) Al comer, la porción sí importa. Revista del consumidor. Alimentación y nutrición. Consultado en: http://www.profeco.gob.mx/revista/publicaciones/adelantos_08/56-63%20porciones%20OKMM.pdf.

ENSEÑANZA DE ÁCIDOS Y BASES

Celia Sánchez Mendoza¹, Gisela Hernández Millán²

¹ Escuela Nacional Preparatoria No. 8 Universidad Nacional Autónoma de México celia.sanchez@enp.unam.mx

² Facultad de Química. Universidad Nacional Autónoma de México.

Resumen

Se presenta una secuencia didáctica para el tema de ácidos y bases. Se parte del modelo de Arrhenius y posteriormente se introduce el de Brønsted-Lowry desde un enfoque constructivista. La secuencia contempla diversas estrategias, como son: cuestionarios, lecturas, actividades POE (Predicción-Observación-Explicación), ABP y ABI (Aprendizaje Basado en Investigación). De los resultados obtenidos, se puede concluir, que al final de la secuencia, los estudiantes reconocen las ventajas y limitaciones de los dos modelos, así como su campo de aplicación. En este foro se muestra únicamente el desarrollo y resultados de una actividad POE.

Introducción

Actualmente la ciencia se encuentra presente en los ámbitos de educación tanto formal como informal, sin embargo, cada vez hay menos alumnos que se interesen su estudio, muchas veces porque la consideran “muy difícil” o porque no la comprenden como se les presenta en las aulas. Pilot y Bulte (2006a) sugirieron que se deberían seleccionar los contextos y los contenidos a enseñar, pero hay que tomar en cuenta que también los profesores enfrentan dificultades, algunas debidas a la escasa variedad de ejemplos de química cotidiana en los libros (Jiménez-Liso y De Manuel, 2009), y otras a la naturaleza abstracta de esta ciencia. La secuencia de actividades propuesta pretende auxiliar al profesor en su quehacer cotidiano dentro del aula.

Las actividades tienen un enfoque constructivista, considerando que nuestro conocimiento es individual y social, entonces, nuestras experiencias pueden cambiar y nuestros conocimientos evolucionar, esto nos permite pensar de forma diferente acerca de la educación en ciencias, dando igual importancia a los conceptos y a los procesos.

Fundamento

En el segundo año de bachillerato en la Escuela Nacional Preparatoria (ENP), se aborda el Modelo de Arrhenius para la enseñanza de ácidos y bases y en el tercer año este mismo tema se aborda desde el modelo de Brønsted-Lowry. Este cambio de modelo genera gran confusión entre los alumnos en especial cuando se explican las bases, ya que ellos siguen ubicándolas como sustancias que contienen el ion hidróxido, según el modelo de Arrhenius. Al respecto, algunos autores (Drechsler y Schmidt, 2005) sugieren que el modelo de Brønsted-Lowry debería introducirse y el de Arrhenius emplearse como nota histórica, pero otros mencionan (Demerouti y cols., 2004) que el modelo de Arrhenius es adecuado en el nivel medio.

Para contribuir a una mejor comprensión del tema, se ha desarrollado una secuencia didáctica en la que se parte del estudio de los ácidos y las bases desde la visión del modelo de Arrhenius para conocer los antecedentes con los que cuentan los alumnos y posteriormente se introduce el estudio desde el modelo de Brønsted-Lowry considerando un enfoque constructivista.

Se hace un recorrido de los temas que plantea el programa de Química IV de la Escuela Nacional Preparatoria para el sexto año en el cual los alumnos eligen orientación de acuerdo a la carrera que desean estudiar.

Se aplica un cuestionario diagnóstico para determinar esos antecedentes y se parte desde ahí para el conocimiento del modelo de Brønsted-Lowry. Se realiza una revisión histórica de los ácidos y las bases, deteniéndose más ampliamente en los modelos ya mencionados. Se solicita a los alumnos la elaboración de un díptico en el cual ellos, establecen las limitaciones y los alcances de ambos modelos y finalmente toman una postura acerca de cada modelo. En lo sucesivo se van desarrollando los temas correspondientes a ácidos y bases desde la perspectiva de Brønsted-Lowry, se revisan pares conjugados, reacciones ácido-base, pH, amortiguadores.

En los programas de Química de la ENP se consideran ambos modelos por lo que, en este trabajo se plantea una actividad POE a los alumnos de sexto año, cuya explicación con el modelo de Arrhenius

no sea factible, esto tiene el propósito de que los estudiantes analicen la situación y se den cuenta que, para dar una explicación plausible se requiere de otro modelo, en este caso el de Brönsted –Lowry y reconozcan que el modelo de Arrhenius tiene ciertas limitaciones.

Metodología

Se diseñó una estrategia POE (Predicción, Observación, Explicación) y se aplicó a un grupo de 23 alumnos de sexto año de bachillerato de la ENP No. 2, con edades entre 17 y 18 años. La metodología es de tipo cualitativa.

Se presentaron sobre la mesa dos frascos uno con amoníaco y otro con bicarbonato de sodio, se anotaron las fórmulas de ambas y se solicitó a los alumnos que predijeran si las sustancias serían ácidos o bases y lo anotaran. Posteriormente se determinó el pH con una tira indicadora y se pidió a los alumnos que observaran y tomaran nota. Finalmente, que explicaran lo ocurrido con respecto a su predicción.

Análisis de resultados

<i>Predicción</i>				
Ambos son ácidos	Ambos son bases	El NaHCO ₃ es ácido y el NH ₃ es base	El NaHCO ₃ es base y el NH ₃ es ácido	No la realiza
17	0	3	2	1

<i>Observaciones</i>							
Solamente describe el experimento	La relaciona con el experimento realizado y su predicción	Solamente expone los datos o resultados	Expone resultados y emite una conclusión	Expresa comentarios generales y a partir de estos emite una conclusión	Hace comentarios de cómo se realizó el experimento y expresa los datos obtenidos	Hace comentarios de cómo se realizó el experimento, presenta los datos obtenidos y emite una conclusión	No realizó
2	1	3	1	4	3	8	1

<i>Explicación</i>				
No entregó	Sin explicación	No hay congruencia con respecto a su predicción y sus observaciones	Hay cierta congruencia	Hay congruencia
1	1	9	10	2
4.3%	4.3%	39.1%	43.5%	8.7%

Consideramos que, los 17 alumnos que predijeron que tanto el NaHCO₃ y el NH₃ eran ácidos pudo deberse a la presencia de hidrógeno en las moléculas, considerando lo que plantea el modelo de Arrhenius.

Algunos POE de alumnos son:

<i>Predicción</i>	<i>Observación</i>	<i>Explicación</i>
Tomando en cuenta lo que establece el modelo de Arrhenius ambas sustancias serán ácidos.	Ambas sustancias estaban mezcladas con agua. Con las tiras de pH se identificó si eran ácidos o bases, para sorpresa ambos resultaron bases. Las tiras de pH se sumergieron en el	Consideraba que el agua era un factor que afectaba las propiedades de las sustancias, después de estudiar el modelo de Brönsted-Lowry nos explica que son los pares conjugados y que el

	NaHCO ₃ con agua y resultó ser una base, se repitió lo mismo con el NH ₃ . Las tiras de pH tenían un pH arriba de 7.	agua puede actuar como ácido o como base en una reacción, por ello actúa con el NaHCO ₃ y NH ₃ , hay un intercambio de protones y al momento de medir su pH resultan ser bases.
--	--	---

<i>Predicción</i>	<i>Observación</i>	<i>Explicación</i>
Serán ácidos.	Se observó que fueron sustancias básicas, al ver el color del indicador para un pH de 13 a 10 y de 9 a 10.	Por la estructura nos indica lo que es una estructura simbólica.

Conclusiones

Si bien muchos alumnos (39.1 %) no tienden a relacionar el experimento con un modelo diferente al de Arrhenius, también hay un alto porcentaje (43.5 %) que empieza a darse cuenta que los fenómenos no pueden ser explicados con un solo modelo y que cuando uno de ellos no nos puede explicar algo tendrán que recurrir a algún otro que explique mejor el evento.

Es importante que el profesor no pase por alto la introducción de la historia implicada en la evolución de ácidos y bases, cuando el alumno comprende por qué se emplean los modelos, por qué cambian los modelos y que éstos son parte del trabajo de los científicos, es más factible que el alumno se pueda mover de uno a otro para explicarse los fenómenos que observa y que entienda más fácilmente los conceptos relacionados.

Este tipo de actividades también le permite al alumno desarrollar su capacidad de análisis y de juicio crítico.

Referencias

- Caamaño A. (2003). Modelos híbridos en la enseñanza y en el aprendizaje de la química. Alambique. [Versión electrónica]. *Revista Alambique* No. 35, 6 páginas.
- De Vos W. y Pilot A. (2001). Acids and Bases in Layers: The Stratal Structure of an Ancient Topic. *Journal of Chemical Education*. Vol. 78, No. 4 pp 494-499.
- Drechsler M. y Schmidt H-J. (2005). Upper secondary school students' understanding of models used in chemistry to define Acids and Bases. *Science Education International*. Vol. 16, No. 1, pp 39-53.
- Jiménez Liso R. y De Manuel E. (2009). La química cotidiana, una oportunidad para el desarrollo profesional del profesorado. *Revista Electrónica de Enseñanza de las Ciencias* Vol.8 No. 3 pp 878-900.

LA EVALUACIÓN EN QUÍMICA INORGÁNICA. ¿CÓMO EVALUAMOS Y CÓMO NOS EVALUAMOS?

Sigfrido Escalante Tovar, Armando Marín Becerra. Departamento de Química Inorgánica y Nuclear, Facultad de Química, UNAM.

sigfrido@unam.mx

La evaluación forma parte inseparable de la enseñanza escolarizada. Ya sea que se use con fines de acreditación o de aprendizaje evaluamos todo el tiempo. Pero surgen muchas preguntas, ¿evaluamos correctamente, evaluamos lo que queremos evaluar, disponemos y aprovechamos de los instrumentos idóneos, evaluamos a quienes evalúan, nos autoevaluamos? Para un docente es imprescindible tener claros estos aspectos. Se presenta un análisis de los instrumentos de evaluación empleados en el curso 1310 de Química Inorgánica I en la facultad de Química de la UNAM.

Introducción.

En el diseño, adecuación o renovación de un plan de estudios llega el momento de definir los contenidos de las asignaturas específicas. En este punto ocurre con frecuencia que se le da más importancia a la distribución de los temas y a la proporción de horas que se destinarán a cada uno de éstos que a otros aspectos igualmente importantes. Muy poco queda definido en la documentación final sobre la fundamentación que condujo al temario propuesto, la metodología de la enseñanza, las actividades didácticas y las formas de evaluación. Acaso algunas sugerencias en un par de frases.

La evaluación, en particular, es una actividad que para muchos es un mal necesario. Necesario porque finalmente hay que llenar un acta oficial en donde el docente deje constancia de quien acreditó una asignatura y con qué nota lo hizo. Pero las actividades de evaluación implican más que el acto de llenar un acta oficial. Durante el desarrollo de cada curso todo el tiempo se dejan tareas, ejercicios, series de problemas y se aplican exámenes parciales y finales. Además, en el curso de Química Inorgánica I (clave 1310) de la Facultad de Química de la UNAM, se aplican a los alumnos exámenes departamentales de diagnóstico, de laboratorio y de conceptos mínimos.

Paradójicamente, lo que no se hace es evaluar la pertinencia, consistencia y objetividad de todo este conjunto de herramientas de evaluación. Cada profesor diseña, elabora y aplica sus propios exámenes y, por lo general, no los comparte con otros profesores. Por el contrario, la mayoría de nuestros profesores guardan bajo la mayor reserva sus exámenes. Apoyados en la idea de la libertad de cátedra, cada quien evalúa el desempeño de sus alumnos discrecionalmente con criterios y enfoques muy particulares.

Ante esta diversidad de instrumentos con los que evaluamos es importante analizar, por una parte, cuáles son los objetivos específicos que persigue cada uno de nuestros instrumentos y, por otra parte, debe analizarse la efectividad de cada uno de éstos.

Si distinguimos la evaluación con fines de acreditación de la evaluación con fines de aprendizaje podemos empezar a aclarar el panorama. Hay instrumentos que prioritariamente buscan conocer qué tanto los estudiantes están logrando los objetivos específicos de aprendizaje. Su finalidad es ir corrigiendo durante el curso lo que vaya siendo necesario. Hay otros instrumentos que buscan principalmente asignar una nota o calificación, generalmente cuantitativa, que definirá si el estudiante aprobará o reprobará el curso. Algunos de los instrumentos tienen un fin doble pues pretenden los dos objetivos mencionados.

En la asignatura 1310 de la Facultad de Química de la UNAM al año se atienden a 30 grupos de teoría con 46 alumnos en promedio y alrededor 70 de laboratorio con 15 alumnos en promedio. Desde hace más de 8 años se han implementado evaluaciones departamentales por medio de hojas de respuesta ópticas y desde hace 3 años éstas se realizan también mediante exámenes en línea. Esto abre por primera vez la posibilidad de analizar de manera masiva cómo se comportan nuestros instrumentos de evaluación.

Metodología

Para el acopio y análisis de la información se emplearán herramientas informáticas y computacionales como la plataforma Moodle⁴, la página AMyD⁵, hojas de cálculo y bases de datos.

En este trabajo se presenta un análisis preliminar de los resultados de las evaluaciones a nuestros grupos en los últimos 3 años. Los instrumentos de evaluación que fueron considerados para este fin son:

Examen departamental de diagnóstico que se aplica al inicio de cada semestre.

Examen departamental sobre las prácticas de laboratorio que se aplica en la parte final de cada semestre.

Examen departamental de conocimientos mínimos que se aplica al final de cada semestre.

Se tomó un grupo como referencia para comparar los resultados globales contra los de éste y reflexionar sobre el posible efecto que tienen algunas acciones de enseñanza puestas en práctica en este grupo.

Se analizan también los contenidos de los cuestionarios de estos instrumentos con relación al temario y a los objetivos de aprendizaje.

Resultados preliminares

Los resultados revelan una variación cíclica en todos los indicadores entre los semestres pares y los semestres impares. Al ser la Química Inorgánica una asignatura de tercer semestre los semestres impares están conformados por alumnos regulares, es decir, aquellos que han acreditado las asignaturas de acuerdo con la calendarización sugerida por el plan de estudios. Mientras que los de semestres pares llevan algún tipo de rezago escolar. En estos semestres impares la matrícula así como todas las calificaciones de los exámenes son superiores a las de los semestres pares. La interpretación de esto no es sencilla y requiere un análisis posterior. Los resultados del grupo de referencia (en azul) se encuentran por encima de los resultados promedio de todos los grupos tanto en teoría como en laboratorio. Ver figura 1.

También se aprecia que las calificaciones de los grupos de laboratorio siempre son superiores a las de los de teoría sin importar el semestre de que se trate. Si bien las variaciones en ambos indicadores cambian casi de forma paralela, pareciera que los instrumentos de evaluación en el laboratorio descansan en criterios diferentes. Ver Figura 2.

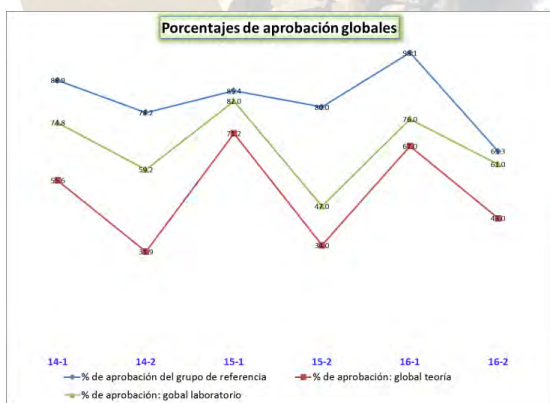


Figura 1

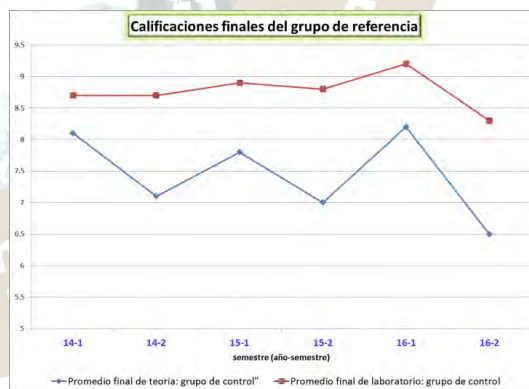


Figura 2

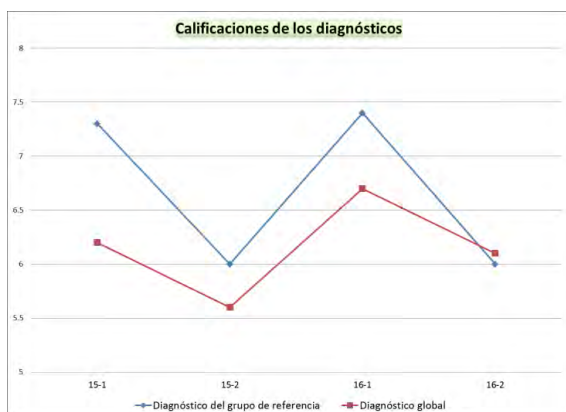


Figura 3

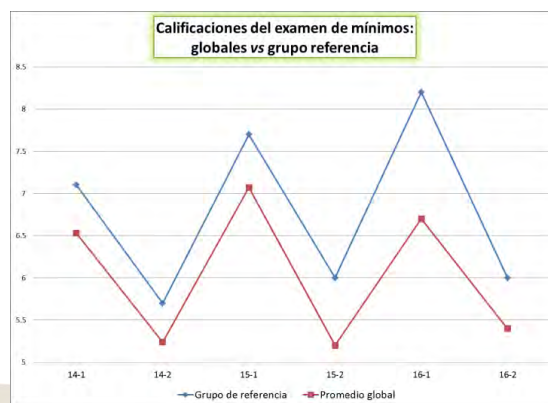


Figura 4

Los exámenes de diagnóstico contienen preguntas sobre conceptos y habilidades que se requieren para iniciar el curso de Química Inorgánica I y se aplica el mismo examen a todos los grupos. Al término del curso se aplica a todos los grupos el mismo día un examen sobre los conocimientos mínimos necesarios para poder acreditar el curso. Al analizar las calificaciones promedio de éstos en los 4 últimos semestres se observa que, con excepción del último semestre 16-2, el grupo de referencia recibe a alumnos cuyas calificaciones están por encima de la media global. Ver Figura 3. Sin embargo en la Figura 4 se puede notar que al término del semestre 16-2, el grupo de referencia revirtió la tendencia inicial y acabó por encima de los promedios globales. Consideramos que parte de la explicación de estos resultados puede residir, por un lado, en los apoyos didácticos que reciben los alumnos del grupo de referencia y, por otra parte en las actividades de evaluación formativa que se les aplican durante el semestre y que está conectada directamente con los objetivos específicos de aprendizaje. En una encuesta aplicada a profesores de la asignatura en 2015 el 63% no empleaban las herramientas de evaluación formativa para uso en línea, lo cual parece correlacionar con los resultados observados.

Pachuca, Hidalgo

Comentarios finales

Paralelamente a la necesidad de perfeccionar las áreas de capacitación docente, resulta igualmente necesario que en los procesos de revisión de planes de estudio se disponga de instrumentos como los aquí presentados que permitan saber cómo enseñamos, qué tan eficientes somos, con qué criterios explícitos evaluamos a los alumnos y a nuestros docentes y en qué medida se alcanzan los objetivos, por citar solo algunos aspectos.

De los resultados preliminares aquí presentados se desprende la necesidad de instrumentar acciones colegiadas para atender diferenciadamente a los grupos de semestres pares respecto de los de semestres impares ya que los porcentajes de aprobación en aquellos son del orden del 50% o menores. Esto evitaría enfrentar la gran demanda de los cursos intersemestrales que este año requirió la apertura de dos grupos especiales para este programa remedial.

Se requiere además de acciones específicas orientadas a incrementar los instrumentos de evaluación para el aprendizaje para poder establecer a tiempo las medidas correctivas durante el semestre en que se desarrollan nuestros cursos.

Algunas de las actividades que se están tratando de implementar son el diseño y elaboración de instrumentos tales como:

- Un banco de preguntas de al menos 500 reactivos justificado, depurado y probado estadísticamente.^{1,2}
- Exámenes de diagnóstico en Moodle en línea con retroalimentación para los estudiantes³⁻⁴.
- Exámenes parciales en línea.
- Exámenes departamentales en línea.

- Foros de discusión en línea y presenciales.
- Actividades y ejercicios en clase con apoyo informático⁵.
- Ejercicios preparatorios a las evaluaciones con retroalimentación.
- Foros de discusión inter-semestrales con todos los profesores de la asignatura para analizar el avance intermedio del proyecto.
- Análisis comparativos entre los grupos que usaron los instrumentos mencionados y los que no lo hicieron.

En el congreso presentaremos más detalle de la información aquí resumida.

Agradecimiento.

Este trabajo está apoyado por la DGAPA, UNAM, proyecto PAPIME PE211315.

Referencias

- 1- Keeley, Page, "Science formative assessment", Corwin Press, Thousand Oaks, Cal 2008.
- 2- Marzano, R.J. (2001). *Designing a new taxonomy of educational objectives*. Experts in Assessment Series, Guskey, T.R. y Marzano, R.J. (Eds.). Thousand Oaks, CA: Corwin.
- 3- <http://cursos.quimica.unam.mx/login/index.php>
- 4- <https://moodle.org/?lang=es>
- 5- <http://depa.fquim.unam.mx/amyd/index.php>



2016
Pachuca, Hidalgo

51° Congreso Mexicano de Química
35° Congreso Nacional de Educación Química

PLANEACIÓN DE ACTIVIDADES PARA LA PROMOCIÓN DE COMPETENCIAS EN UN CURSO DE LABORATORIO DE QUÍMICA

Jesús Antonio Jáuregui Jáuregui¹, 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 propuesta de planeación de actividades para la promoción de competencias en un curso de laboratorio de química del nivel superior. El marco conceptual para la elaboración de esta propuesta es el modelo descrito por Ribes (2008).

Las actividades para la promoción de los niveles de aptitud de la competencia más complejos consistieron en pedir a los estudiantes que elaboraran un protocolo experimental para resolver un problema práctico dado por el profesor. Los hallazgos sugieren que en general, los estudiantes consideran valiosa esta estrategia pero prefieren que no se aplique con frecuencia.

Introducción

El modelo educativo Tec21 busca que el estudiante asuma un papel activo en el desarrollo de las competencias previstas en el perfil de egreso (ITESM, 2012), por lo que se trata de un modelo que busca crear situaciones de aprendizaje centradas en el estudiante (Ruiz, 2009). Según de Miguel (2006, p.24) “el crecimiento de un estudiante en una competencia dada es un proceso de naturaleza continua debido a las exigencias introducidas por el contexto, que cambia demandando nuevas respuestas”, y es por esto que el aprendizaje de una competencia no se logra con una actividad, sino mediante una serie de actividades cuidadosamente planeadas.

En el modelo descrito por Ribes (2008) se establece que para ser competente se requiere ser hábil y ser apto, y a su vez el grado de aptitud se expresa mediante cinco niveles funcionales jerárquicos: I1, ligado al objeto; I2, ligado a la operación; I3, desligado de la operación; E, desligado de la situación presente; y T, desligado de la situación concreta. Además, estos niveles son progresivamente inclusivos, de tal manera que las primeras actividades de la situación de aprendizaje tienen el objetivo de promover la adquisición de habilidades, y a partir de estas se comienza a construir la competencia incrementando el nivel de aptitud funcional, desde el más elemental hasta el más complejo.

En este trabajo se presenta una propuesta de planeación de actividades con base en el modelo descrito por Ribes (2008), con el fin de promover la competencia: “Propone las operaciones de laboratorio y el material de laboratorio necesario para la solución de un problema práctico presentado por el profesor, tomando en cuenta las propiedades de las especies y los fenómenos fisicoquímicos involucrados”, en alumnos de un curso de laboratorio de química en el nivel superior.

Metodología

La planificación de las actividades necesarias para la promoción de la competencia enunciada en la Introducción, se llevó a cabo utilizando como marco de referencia el modelo de los cinco niveles de aptitud funcional descrito por Ribes (2008). El ambiente de aprendizaje se estructuró a través de modalidades y métodos docentes acordes al enfoque basado en competencias (de Miguel, 2006) y los elementos del modelo educativo Tec21 (ITESM, 2012). La propuesta que se presenta fue aplicada en cuatro grupos del

curso de laboratorio Química Experimental, con un total de 50 estudiantes del segundo semestre del programa de Ingeniero en Biotecnología, durante el calendario Enero – Mayo 2016.

Con el fin de conocer el desempeño de los estudiantes, se observó la forma en que abordaron las actividades planeadas para promover los niveles de aptitud “3” y “4” (ver tabla 1), tomando video como evidencia de estas observaciones. Para conocer la experiencia de los estudiantes, se aplicó una encuesta de satisfacción con escalamiento tipo Likert (escala 0 a 4) al final de la Etapa II (ver tabla 1). Cabe aclarar que por cuestiones de logística, la evidencia que se registró en video y la encuesta de opinión solo se llevaron a cabo en uno de los cuatro grupos arriba mencionados, lo que corresponde a 14 estudiantes.

Resultados y su discusión

1. Planeación de actividades para el desarrollo de competencias.

La tabla 1 resume la propuesta de planeación que se llevó a la práctica a lo largo del curso, durante el calendario Enero – Mayo 2016. El nivel de aptitud “0” se promovió cuando el estudiante ensayó la ejecución de las operaciones de laboratorio, para lo cual se destinaron dos sesiones prácticas de 3 horas cada una. El nivel “1” y el nivel “2” se promovieron juntos a través de la ejecución de tres prácticas de laboratorio, en las cuales los estudiantes se volvieron aptos para seguir procedimientos escritos al tiempo que tuvieron la oportunidad de replicar los aprendizajes previos (nivel “0”). En esta etapa, el profesor proporcionó a los estudiantes el protocolo que debían seguir, con la finalidad de que lo conocieran previamente a su ejecución.

Tabla 1. Resumen de la planeación con base en niveles de aptitud funcional.

Nivel de aptitud funcional	Característica	Actividades propuestas	Evidencia de logro
ETAPA I			
0. Adquisición de habilidades	Repetir hasta lograr la imitación.	Ejercitar repetidamente las operaciones unitarias: pesar objetos, medir volúmenes de líquidos, medir temperatura, evaporar solventes, filtrar y decantar. Modalidad: Clase práctica	2016 Ejecución de la tarea.
1. Ligado al objeto	Parafrasear, replicar, imitar.	Seguir procedimientos escritos que involucran las habilidades adquiridas en la ejecución de prácticas de laboratorio. Modalidad: Clase práctica	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Ejecución de la tarea. ▪ Bitácora individual.
2. Ligado a operación	Aplicar procedimientos		
ETAPA II			
3. Desligado de la operación	Realizar cambios, seleccionar.	Seleccionar las operaciones y material apropiado en la formulación de una propuesta de protocolo experimental. Modalidad: Trabajo en grupo.	<ul style="list-style-type: none"> ▪ La propuesta de protocolo experimental.
4. Desligado de situación presente	Proponer nuevos procedimientos.		
5. Desligado de situación concreta	Argumentar, hacer hipótesis, explicar.	Defender la propuesta ante el grupo. Modalidad: Seminarios – talleres.	Respuestas a las preguntas formuladas al final de la exposición.

En una segunda etapa, se modificó el esquema de trabajo para la promoción del resto de los niveles de aptitud de la competencia. En primer lugar, se pidió a los estudiantes que, reunidos en grupos cooperativos de tres integrantes, elaboraran una propuesta de solución práctica (protocolo) a un problema planteado por el profesor. En la propuesta se respondería a cuatro preguntas: ¿Qué operaciones de laboratorio se requieren?, ¿cuál es el material pertinente?, ¿cuáles mediciones son necesarias? y ¿qué cálculos se requieren? El nivel “3” y el nivel “4” se promovieron juntos, ya que este último requirió de seleccionar operaciones y materiales a partir de los conocimientos previos (niveles “1” y “2”), a fin de sintetizar su propuesta de protocolo. Con el propósito de promover el nivel “5”, al final de la sesión se pidió a los grupos cooperativos que presentaran su protocolo ante sus pares, con la finalidad de explicar su propuesta contestando las preguntas formuladas por sus pares y por el profesor. Cada sesión de preparación y presentación de protocolos fue seguida por una sesión práctica en el laboratorio, donde los estudiantes aplicaron un protocolo estandarizado, escrito por el profesor, para dar solución al problema planteado previamente. De este modo, se dio a los estudiantes la oportunidad de aprender de sus errores al comparar sus propuestas con el protocolo estandarizado. Cabe mencionar que este esquema se integró con cuatro problemas y que estos fueron diferentes en cada caso, aludiendo además a distintos contenidos curriculares.

2. Observación del desempeño de los estudiantes durante la experiencia.

Durante la ejecución de la Etapa II de esta propuesta se observó la forma en que los estudiantes abordaron la solución al problema práctico planteado por el profesor. Fue posible distinguir diferentes formas de discusión dentro de cada grupo cooperativo. Por ejemplo, el grupo cooperativo A se caracterizó porque sus integrantes se interesaron en primero analizar la información disponible, y una vez que estaban de acuerdo en su interpretación, construían su propuesta de protocolo. En cambio, en el grupo cooperativo B se identificó claramente la presencia de un líder, cuyas propuestas fueron el eje de las discusiones, mientras que los miembros del grupo cooperativo C trabajaron de manera aislada con escasa interacción. Algunos de los comportamientos observados han sido previamente descritos (Repice y col., 2016) y son característicos de esta modalidad, como consecuencia de las emociones de los individuos (inseguridad, apatía y frustración) y de su reacción ante la situación (liderazgo, responsabilidad, parasitismo, etc.) (De Miguel, 2006).

Las percepciones de los estudiantes después de la experiencia.

La encuesta de satisfacción realizada al final de la Etapa II de esta experiencia evidenció una postura favorable hacia la planeación propuesta. En particular, el 78.6% de los estudiantes estuvo totalmente de acuerdo en que las actividades realizadas les permitieron integrar aprendizajes, mientras que ninguno manifestó neutralidad o algún grado de desacuerdo. Asimismo, el 92.9% manifestó estar totalmente de acuerdo con que las actividades realizadas son útiles para su formación profesional, y el 85.7% dijo estar totalmente de acuerdo en que son favorables para su desarrollo personal. Sin embargo, el 28.6% manifestó algún grado de desacuerdo con tener más actividades como las de la Etapa II, y el 21.4% prefiere no tener cursos de laboratorio bajo este formato. Los hallazgos mencionados podrían indicar que aunque los estudiantes apreciaron el valor formativo de la planeación propuesta, algunos de ellos prefieren un esquema diferente debido a que se sintieron inseguros ante una situación totalmente nueva.

Conclusiones

Se utilizó el modelo descrito por Ribes (2008) como un paradigma en el que la competencia se aprende a través de situaciones de complejidad progresiva, desde la adquisición de habilidades elementales hasta el nivel de aptitud deseado para una determinada competencia. Fue importante la labor del profesor como observador del desempeño de los estudiantes, para lograr que estos adquirieran las habilidades en corto tiempo. El desempeño mostrado por los estudiantes durante el trabajo en grupos cooperativos se correspondió con patrones de comportamiento reconocidos para esta modalidad. En general, los hallazgos sugieren que los estudiantes consideran valiosas las actividades propuestas pero prefieren que no se apliquen con frecuencia.

Bibliografía.

1. de Miguel Díaz, M. (2006). *Modalidades de enseñanza centradas en el desarrollo de competencias. Orientaciones para promover el cambio metodológico en el Espacio Europeo de Educación Superior*. España: Ediciones Universidad de Oviedo. Recuperado el 26 de junio de 2016, disponible en http://www2.ulpgc.es/hege/almacen/download/42/42376/modalidades_ensenanza_competencias_mario_miguel2_documento.pdf
2. ITESM (2012). *Modelo Educativo. Cómo formamos y educamos a nuestros alumnos*. 26 de junio de 2016, de Instituto Tecnológico y de Estudios Superiores de Monterrey Sitio web: <http://www.sitios.itesm.mx/webtools/Zs2Ps/folletosinst/modeloeducativo.pdf>
3. Repice, M. D., Sawyer, R. K., Hogrebe, M. C., Brown, P. L., Luesse, S. B., Gealyf, D. J., & Frey, R. F. Talking through the problems: a study of discourse in peer-led small groups. *Chem. Educ. Res. Pract.*, 2016. DOI: 10.1039/C5RP00154D
4. Ribes Iñesta, E. (2008) Educación básica, desarrollo psicológico y planeación de competencias. *Revista Mexicana de Psicología*, 25(2), 193-207.
5. Ruiz Barría, G. (2009). El enfoque de la formación profesional en torno a la generación de competencia: ¿ejercicio impostergable o "lo que sucedió a un rey con los burladores que hicieron el paño"? *Estudios pedagógicos*, 35(1), 287-299.



2016
Pachuca, Hidalgo

51° Congreso Mexicano de Química
35° Congreso Nacional de Educación Química

ESTRATEGIA PARA EL APRENDIZAJE SIGNIFICATIVO DE LA QUÍMICA EN LAS CARRERAS DE INGENIERÍA EN CIENCIAS DE LA TIERRA, MEDIANTE TEORÍA, APLICACIONES Y CASOS PRÁCTICOS, EN LA FACULTAD DE INGENIERÍA DE LA UNAM (PROYECTO PAPIME PE103116)

Rogelio Soto Ayala¹, Javier Arellano Gil², Ana Laura Pérez Martínez¹

¹Coordinación de Física General y Química, División de Ciencias Básicas, Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional Autónoma de México. Circuito Escolar, Ciudad Universitaria, Coyoacán 04510, México, D.F., Tel. 56228150, rsoto54@hotmail.com

²División de Ingeniería en Ciencias de la Tierra, Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional Autónoma de México. Circuito Escolar, Ciudad Universitaria, Coyoacán 04510, México, D.F., Tel. 56220854 ext. 132.

Resumen

La Química es una asignatura de Ciencias Básicas que se imparte en los primeros semestres en las carreras de Ingeniería en Ciencias de la Tierra, de la Facultad de Ingeniería de la UNAM, asignatura que no es considerada relevante para muchos estudiantes, quienes la consideran abstracta y de poca aplicación en ingeniería, ya que normalmente los profesores que la imparten no incursionan en ejemplos, aplicaciones o casos prácticos en el área de interés de estos alumnos, quienes están enfocados en la exploración y explotación de recursos naturales como el agua, el petróleo y los minerales. En el presente trabajo se muestran algunas aplicaciones de la Química en el área de Ciencias de la Tierra, que tienen como objetivo despertar el interés de los alumnos por esta asignatura y lograr aprendizajes significativos que redunden en una mejor comprensión y aprovechamiento tanto de la asignatura de Química, como de aquellas otras que cursarán posteriormente, y que estén relacionadas con ella. Con una buena técnica didáctica enfocada a la teoría y sus aplicaciones prácticas, se pretende motivar a los alumnos a que se interesen más en el estudio de la Química y a reducir el índice de reprobación.

Exposición

La Facultad de Ingeniería de la UNAM ofrece para los alumnos interesados en estudiar una carrera en el área de las Ciencias de la Tierra las siguientes opciones: Ingeniería Geofísica, Ingeniería Geológica, Ingeniería en Minas y Metalurgia e Ingeniería Petrolera, donde los conocimientos de la Química juegan un papel muy importante en su formación profesional. A continuación se indican los temas que conforman el temario de la asignatura de Química de Ciencias de la Tierra.

Tema No.	Nombre	Horas
1	Estructura atómica	8.0
2	Periodicidad química	2.0
3	Enlaces químicos y fuerzas intermoleculares	8.0
4	Teoría del orbital molecular y cristalografía	6.0
5	Estequiometría	10.0
6	Termoquímica y equilibrio químico	6.0
7	Electroquímica	8.0
8	Química orgánica	10.0
9	Tópicos selectos de química en las ingenierías de ciencias de la Tierra	6.0
	Subtotal horas	64.0
	Actividades y prácticas relacionadas con el laboratorio	32.0
	Total horas	96.0

Aunado al aspecto teórico de la asignatura, se realizan alrededor de 11 prácticas de laboratorio relacionadas con algunos de los conceptos vistos en teoría. Sin embargo, difícilmente el profesor de laboratorio incide con cierto detalle en algunas de las aplicaciones que tienen los temas relacionados con la práctica, entre otros aspectos por la limitación de tiempo que se tiene para el desarrollo experimental. Es por ello que los problemas de aplicación y de casos prácticos deben ser tratados durante la sesión teórica, sin profundizar

demasiado, para no omitir alguno de los temas programados en el temario, pero sí para lograr fomentar en el estudiante un verdadero interés por la Química.

Algunas aplicaciones

Las aplicaciones de la Química en Ciencias de la Tierra son muy variadas e importantes, tanto para la investigación científica como para la Investigación aplicada, ya que se estudia con diversas metodologías la composición global del Sistema Solar, la composición de la Tierra como planeta y la composición y distribución de todas las sustancias naturales orgánicas e inorgánicas relacionadas con las actividades industriales y domésticas de las personas; trata también lo relacionado con la contaminación ambiental, entre otras actividades relevantes. A continuación se muestran dos ejemplos de aplicación de interés para los estudiantes de Ingeniería en Ciencias de la Tierra:

1.- Sistema de los carbonatos

Las rocas carbonatadas, principalmente las calizas y dolomías son rocas sedimentarias abundantes en las cuencas de la Corteza Terrestre y su estudio proporciona información sobre la evolución que han sufrido algunos ecosistemas, sobre cambios climáticos de la Tierra y, además, porque a partir de ellas, se extrae en México aproximadamente el 80% de aceite y de gas de los yacimientos petroleros convencionales. Desarrollan buenos suelos aptos para la agricultura y tienen múltiples aplicaciones a nivel industrial, como lo correspondiente a la elaboración de cemento y cal, importantes para la industria de la construcción, entre otros usos múltiples. Debido a ello, el estudio de estos materiales es muy importante para los ingenieros relacionados con el área de Ciencias de la Tierra.

En esta aplicación se les muestran a los alumnos las principales ecuaciones químicas que surgen cuando el agua interacciona sólo con el dióxido de carbono atmosférico, haciendo hincapié en los valores de las constantes de equilibrio asociadas a dichas ecuaciones. Con base en estos valores, se puede predecir cuáles especies químicas son predominantes bajo ciertas condiciones de acidez. La visualización gráfica del sistema de los carbonatos a diferentes valores de pH da una idea bastante clara de las zonas de predominio de cada una de las especies químicas.

Con los conocimientos antecedentes anteriores, se les muestra a continuación a los alumnos el proceso de disolución-precipitación del carbonato de calcio en presencia de agua pura y en agua que contiene las especies del sistema carbonato, y se establecen las principales diferencias que se observan tanto en un ambiente, como en el otro, en relación a la variación de la solubilidad del material.

Como se puede observar a partir de los temas que conforman la asignatura de Química, los conceptos requeridos para la comprensión de esta aplicación se les proporcionan a los alumnos en el tema 6, donde se abordan aspectos como: Equilibrio químico, constante de equilibrio, solubilidad, constante del producto de solubilidad, principio de Le Chatelier, etc. Se sugiere, por supuesto, concluir el tema 6 con esta aplicación, pues los alumnos habrán terminado justamente de ver los conceptos antecedentes necesarios para interpretar adecuadamente las ecuaciones que surjan y los resultados que se van obteniendo a medida que se desarrolla la aplicación.

2.- Recuperación del petróleo de los yacimientos

Típicamente sólo el 30% aproximadamente del aceite de un pozo petrolero puede extraerse con los métodos tradicionales (recuperación primaria y secundaria), por lo tanto, quedan enormes cantidades de petróleo por recuperar, esto se debe a que la mayor cantidad del aceite se encuentra en el medio poroso o matriz, es decir, en la roca, llámese arenisca o caliza. La recuperación terciaria implica el uso de varios métodos entre los que se encuentran el uso de sustancias químicas como los polímeros, los surfactantes y los álcalis. La adición de surfactantes y álcalis al agua de inyección que se suministra al pozo causa que haya una disminución de la tensión superficial entre el crudo y el agua, que evita que haya una fuerte adsorción entre la roca productora y el petróleo, y por ende, que se facilite su extracción.

En cuanto al uso de polímeros, éste es el método que más se utiliza en la recuperación mejorada de petróleo con aditivos químicos. Su aplicación es relativamente sencilla y, por mucho tiempo, se ha usado exitosamente en campo. La implementación requiere equipos especializados de mezcla e inyección para

evitar la degradación del polímero y la pérdida de viscosidad. La técnica consiste en que los polímeros se adicionan al líquido de inyección para aumentar la viscosidad, lo cual mejora la eficiencia en el transporte del crudo, a través de la variación en sus propiedades de movilidad. La inyección polimérica aumenta significativamente la recuperación de petróleo comparada con la inyección convencional de agua. El polímero se inyecta continuamente por un largo período de tiempo hasta saturar de un 30% a un 50% el volumen poroso del yacimiento, y luego se inyecta agua continuamente para empujar el bache polimérico y el crudo hacia los pozos de producción.

Como se puede observar en esta aplicación, la comprensión del proceso de recuperación que se lleva a cabo radica en el conocimiento de los diferentes tipos de enlaces y de fuerzas intermoleculares que surgen entre los compuestos involucrados, los cuales poseen diferentes características químicas y físicas. Los surfactantes, que son moléculas anfifílicas permiten mejorar la solubilidad entre moléculas polares y no polares, y los polímeros, que pueden formar enlaces de hidrógeno y otros tipos de fuerzas intermoleculares con otras sustancias, son compuestos que gracias a la modificación que generan en su entorno, permiten la extracción adicional del crudo.

Comentarios

El alumno que cursa una carrera de ingeniería, en la Facultad de Ingeniería de la UNAM, debe poseer, entre otras cosas, una buena base de conocimientos de Química, ya que éstos serán fundamentales para una mejor comprensión de los conceptos involucrados en asignaturas posteriores de su carrera, y que estén relacionados con la Química, tales como las asignaturas de Geología Física y Mineralogía, por citar sólo algunas, en el caso de las carreras de Ingeniería Geofísica e Ingeniería Geológica; de Físicoquímica y Análisis Químico, en el caso de la carrera de Ingeniería de Minas y Metalurgia; y de Propiedades de los Fluidos Petroleros y Geología y Geoquímica del Petróleo, en el caso de la carrera de Ingeniería Petrolera.

Sin embargo, a raíz de la experiencia que se ha tenido en la impartición de la asignatura de Química, se ha detectado que la sola impartición de la asignatura no es suficiente para crear en el alumno un auténtico interés por ella, razón por la cual, los autores de este trabajo hemos coincidido en que un elemento que puede coadyuvar a que el alumno adquiera aprendizajes significativos y que le sean de interés, es mediante la resolución de problemas de aplicaciones reales, que además de crear una atmósfera académica interesante para él, le servirá como experiencia en asignaturas posteriores y en su vida profesional.

En el semestre 2016-2, se crearon 5 grupos de Química para Ciencias de la Tierra, lo cual representa una población de entre 200 y 250 alumnos, aproximadamente. Esta cantidad significativa de alumnos, y aunque dicha cifra fuese menor, representa para los docentes que tenemos la misión de formar mejores seres humanos, en el aspecto ético y académico, un reto que debemos afrontar con inteligencia, aplicando por nuestra parte mejores alternativas de enseñanza, donde el alumno se sienta motivado y como parte fundamental del proceso enseñanza-aprendizaje.

Bibliografía

- 1.- Proyecto PAPIME 2016, Clave: PE103116, Nombre: "Elaboración del libro: Química para Ciencias de la Tierra: Fundamentos y Aplicaciones", Facultad de Ingeniería, UNAM. Duración: 2 años.
- 2.- <http://www.fi-a.unam.mx/>
- 3.- Kula C. Misra. Introducción to Geochemistry. Principles and applications; Wiley-Blackwell, 2012.
- 4.- <http://petroquimex.com/010210/articulos/11.pdf>

¡ARMA TU MENÚ SALUDABLE! PROYECTO PAPIME PE203215

Catalina Carmona Téllez¹

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 proyecto PAPIME PE203215 “Un acercamiento a la Orientación Alimentaria” tiene como objetivo promover conductas que favorezcan una vida saludable, por lo que entre las unidades didácticas que se han desarrollado se encuentra la denominada “Aliméntate correctamente” la cual se fundamenta en aspectos relacionados con las características de una dieta correcta. El trabajo se diseñó con base en la propuesta de Sánchez y Valcárcel, se probó con dos grupos de estudiantes del segundo año de bachillerato quienes

Introducción.

La alimentación es uno de los campos que llama la atención por su estrecha relación con la conservación y calidad de vida; ya que repercute en el estado de salud de la persona. Barquera, S., Rivera-Dommarco, J., y Gasca-García, A. (2001); señalan que nuestro país tiene una historia importante de crisis (ambientales, sociales, económicas y políticas) con efectos en la seguridad alimentaria y la nutrición.

En el caso de México, los resultados de la Encuesta Nacional de Salud y Nutrición 2012 (ENSANUT 2012) evidencian dos ejes problemáticos que derivan de la alimentación, por un lado el 41.6% de los hogares han experimentado preocupación por el acceso a los alimentos e incluso llegaron a sacrificar la calidad con la que los adquirieron; aunado a ello el 28.2% de los hogares tuvieron una dieta insuficiente en cantidad y en algunos casos, incluso, padecieron hambre debido a la falta de dinero; en contraparte el 35% de los adolescentes entre 12 y 19 años presentan sobrepeso y obesidad. La prevalencia nacional combinada de sobrepeso y obesidad fue de alrededor de 35.8% para el sexo femenino y 34.1% para el sexo masculino. Es decir, uno de cada cinco adolescentes presenta sobrepeso y uno de cada 10 presenta obesidad.

Entre los propósitos del programa de estudios de la asignatura de Química III, de la Escuela Nacional Preparatoria (ENP) se encuentra ayudar al alumno para que adquiera una cultura científica que le permita desarrollar su capacidad de analizar la información de manera crítica y responsable de la ciencia y la tecnología en la vida actual lo que conlleva a formar ciudadanos responsables.

El propósito de la educación en nutrición en la escuela es lograr que los adolescentes adquieran una capacidad crítica para seleccionar alimentos y platillos que promuevan una alimentación saludable en un mundo que cambia rápidamente y en el cual se observa una continua modificación de los estilos de vida.

Con base en lo anterior, se formó un grupo de trabajo del cual derivó el proyecto PAPIME PE203215 “Un acercamiento a la orientación alimentaria” cuyo objetivo es: divulgar la importancia de los hábitos alimentarios saludables dentro de la comunidad preparatoriana a través del diseño de materiales didácticos, el desarrollo de una secuencia didáctica e impartición de talleres para facilitar la enseñanza y aprendizaje de los temas relacionados con la alimentación y salud en las asignaturas de Química, Biología, Ciencias de la Salud y Educación Física; así como para la Opción de Técnico Auxiliar Nutriólogo.

En este trabajo, se describe la unidad didáctica “Aliméntate correctamente” encaminada a establecer los lineamientos de la dieta correcta y la importancia del desarrollo de habilidades que permitan la toma de decisiones; el tipo de contenidos que aborda la unidad didáctica son referentes a las asignaturas mencionadas anteriormente.

Objetivos.

- Identificar en los estudiantes las concepciones alternativas en relación a la alimentación que siguen día a día.

- Relacionar la importancia de la alimentación con el estado de salud de una persona a través del análisis de algunas comidas que cada persona refiera hacer de manera cotidiana.
- Elaborar un menú que cumpla los lineamientos de una dieta correcta a través del trabajo colaborativo con el fin de mantener un buen estado de salud.

Metodología.

- a) Diseño y aplicación de un instrumento que permitió detectar las concepciones alternativas sobre aspectos relacionados con los hábitos alimentarios. Análisis de las respuestas de los estudiantes.
- b) Diseño de una serie de actividades encaminadas a resaltar la importancia que tiene el conocimiento de las características de una dieta correcta para la toma de decisiones en busca del bienestar de las personas.
- c) Aplicación de las actividades a dos grupos de alumnos de segundo año de bachillerato.
- d) Re-aplicación del instrumento.

Actividades y objetivos.

Actividad 1. Diagnóstico: ¿Por qué como lo que como?

Objetivo: Indagar hábitos alimentarios relacionados con el desayuno del estudiantado con el fin de conocer el tipo de audiencia al que se dirige la unidad didáctica.

Actividad 2. Presentación: Aspectos generales sobre la alimentación: Plato del Bien Comer.

Objetivo: Mostrar a los estudiantes aspectos generales sobre la alimentación con el fin de establecer una adecuada comunicación entre los participantes.

Actividad 3. Trabajo colaborativo: Los grupos de alimentos transportan nutrimentos.

Objetivos:

- Identificar los principales nutrimentos que aportan los grupos de alimentos que contempla el Plato del Bien Comer a través de la técnica del rompecabezas con el fin de relacionarlos con la importancia de la dieta variada.
- Relacionar los nutrimentos con algunas de sus funciones en el organismo mediante la elaboración de organigramas con la finalidad de asociarlos a una alimentación saludable.

Actividad 4. Tres opciones de desayuno, ¿cuál eliges?

Objetivo: Seleccionar un desayuno que cumpla con todos los lineamientos de la dieta correcta mediante el análisis de los grupos de alimentos que presenta con el objeto de integrar los conocimientos sobre la dieta correcta.

Actividad 5. Propuesta: Un menú saludable.

Objetivo: Proponer un menú con base en las características de una dieta correcta a través del empleo de réplicas de alimentos con la finalidad de retroalimentar los lineamientos de una dieta correcta para promover una vida saludable.

Resultados y análisis.

La unidad didáctica se trabajó en dos Talleres Académicos para el Desarrollo de la Creatividad a un total de 60 alumnos de segundo año de bachillerato en el plantel “José Vasconcelos” de la ENP. Con estos grupos se aplicó el cuestionario diagnóstico *¿Por qué como lo que como?*, entre los resultados obtenidos se tiene lo siguiente:

- a) El 62.5% de los estudiantes no desayuna y por lo tanto en la escuela ingieren su primera comida entre las 9:00 y 11:00 horas.
- b) El 20% de los alumnos mencionan tomar un vaso con café y galletas o un licuado antes de salir o bien una fruta.

- c) Sólo el 17.5% desayuna un platillo y un líquido (agua, jugo, café, licuado).
- d) En el 20% de los casos alguien de su familia les prepara algo para el desayuno.
- e) Sólo el 15% desayuna acompañado con alguien de su familia.
- f) El 20% indica que el desayuno es variado a lo largo de la semana.
- g) En el caso de las personas que desayunan (60%) sólo comen alimentos que pertenecen a uno o dos grupos del Plato del Bien Comer.
- h) El 85% señaló conocer el Plato del Bien Comer, sin embargo, sólo el 20% relacionó los grupos de alimentos con los nutrimentos que les aportan.
- i) Ninguno de los estudiantes conocía las características de la dieta correcta.
- j) El 75% de los estudiantes no conocía la diferencia entre alimento y nutrimento.

Al trabajar con los estudiantes se dieron cuenta que para diseñar menús saludables era indispensable conocer las características de una dieta correcta: adecuada, variada, suficiente, inocua, equilibrada y completa; y para ello consideraron la guía alimentaria “El Plato del Bien Comer”.

En cuanto a los desayunos propuestos de manera colaborativa hubo una gran participación y versatilidad para presentar menús que cumplieran la alimentación correcta, algunos ejemplos son los siguientes:

MENÚ 1

Un huevo revuelto con espinacas, una tortilla, una taza con café y una guayaba

MENÚ 2

Un tlacoyo de frijol, ensalada de nopal, un vaso chico con jugo de naranja y uvas

Por otro lado, los estudiantes se dieron cuenta que el desayuno es importante y algunos de ellos manifestaron que no les da hambre temprano, sin embargo, indicaron que ellos mismos podrían hacer su “lunch” más saludable al llevar fruta, verdura como zanahorias o jícamas, oleaginosas como cacahuates o un atún con tostadas de maíz. Aunado a esto, analizaron que les saldría más barato eso que comprarse una pizza o una crepa dulce, las cuales señalaron que varias veces las consumían a la semana como su primer comida del día.

Conclusiones.

Después de trabajar la unidad didáctica, los estudiantes expresaron su interés por conocer más sobre la composición de los alimentos que consumen, lo cual es indispensable para entender la guía alimentaria conocida con el nombre del Plato del Bien Comer; además de ello, el aplicar en la manera de lo posible los lineamientos de la alimentación correcta hace que la dieta les permita mantener un buen estado de salud.

A lo largo de la unidad didáctica los alumnos analizaron varios de las comidas que de manera regular hacen en casa y se permitieron dar ideas de cómo modificarlas para mejorar su alimentación.

El intercambio de ideas y la escucha activa entre los participantes de los talleres propició varias habilidades y valores como la expresión oral, la argumentación, el respeto, el orden, la tolerancia y el reconocimiento al otro.

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.

Una forma de enfrentar los problemas nutrimentales y prevenir las enfermedades crónicas relacionadas a la alimentación es a través de la orientación alimentaria.

Bibliografía.

- Barquera, S., Rivera-Dommarco, J., Gasca-García, A. (2001). Políticas y programas de alimentación y nutrición en México. *Salud Pública de México* 43(5). Recuperado de:
<http://www.scielosp.org/pdf/spm/v43n5/6726.pdf>
- Barrera-Cruz, A., Rodríguez, A., Molina-Ayala, M. (2013). Escenario actual de la obesidad en México. *Rev. Med. Inst Mex Seguro Soc*, 5(13) 292-299. Recuperado de:
http://revistamedica.imss.gob.mx/index.php?option=com_multicategories&view=article&id=2078:51-3-10-obesidad&catid=785:temas-de-actualidad&Itemid=775
- Instituto Nacional de Salud Pública. (2012). *Encuesta Nacional de Salud y Nutrición 2012*. México. Recuperado de:
<http://ensanut.insp.mx/informes/ENSANUT2012ResultadosNacionales.pdf>
- NOM-043-SSA2-2012. Servicios básicos de salud. Promoción para la salud en materia alimentaria. Criterios para brindar orientación. Recuperado de:
http://www.dof.gob.mx/nota_detalle.php?codigo=5285372&fecha=22/01/2013
- Olivares, S., Snel, J., McGrann, M., Glasauer, P. (1998). Educación en nutrición en la escuelas primarias. *FNA/ANA*, 22, 57-62. Recuperado de:
<ftp://ftp.fao.org/docrep/fao/X0051t/X0051t08.pdf>
- Sánchez, G. y Valcárcel, M. (1993). Diseño de unidades didácticas en el área de ciencias experimentales. *Enseñanza de las Ciencias*, 11(1), 33-44. Recuperado de:
http://www.cneq.unam.mx/cursos_diplomados/talleres/anteriores/medio_superior/nayarit_cesar/material/archivos/2a/Dise%C3%B1o%20de%20unidades%20didacticas.pdf



2016
Pachuca, Hidalgo

51° Congreso Mexicano de Química
35° Congreso Nacional de Educación Química

NUEVOS PARADIGMAS EN INGENIERÍA QUÍMICA.

Valiente Barderas Antonio I,

Departamento de Ing. Química, Facultad de Química, UNAM, C.U. México D.F., México.

faty_avb@yahoo.com¹:

Resumen

La ingeniería Química durante los más de cien años de su fundación ha ido desarrollándose a través de diversos paradigmas tales como las Operaciones Unitarias y los Fenómenos de Transporte, conocimientos que además han sido importados por otras disciplinas de las Ingenierías. En los últimos años han aparecido nuevos paradigmas que según los expertos cambiarán la forma en que se enseña la ingeniería Química en el mundo. En esta ponencia se presentan algunos de esos nuevos paradigmas.

Palabras clave: Ingeniería Química, paradigmas, educación.

Introducción

La ingeniería Química durante los más de cien años de su fundación ha ido desarrollándose a través de diversos paradigmas tales como las Operaciones Unitarias y los Fenómenos de Transporte, conocimientos que además han sido importados por otras disciplinas de las Ingenierías. En los últimos años han aparecido nuevos paradigmas que según los expertos cambiarán la forma en que se enseña la ingeniería Química en el mundo. En esta ponencia se presentan algunos de esos nuevos paradigmas.

Exposición.

Hace más de cien años en los Estados Unidos se impartieron los primeros cursos de ingeniería química en el Massachusetts Institute of Technology, MIT, en 1888, posteriormente en Penn en 1892, en Tulane en 1894 y en la Universidad de Michigan en 1898. Estos cursos contaron con la participación de un número de jóvenes que soñaban con ser lo que otros no habían sido antes: "ingenieros químicos". El plan de estudios de los primeros cursos de ingeniería química incluía el estudio de la química, la física, las matemáticas, mecánica, electricidad, dibujo, etc... También se dieron algunos cursos relacionados con los procesos químicos de moda y otros cursos en los que describían el tipo de equipo utilizado. **El primer paradigma**. Por ese tiempo fue descubierta la necesidad de los cálculos precisos de la materia y la energía que toman parte en los procesos químicos. Estos cálculos van más allá de la estequiometría sencilla, que se enseñaba en las clases de química, ya que las complejidades industriales con reacciones simultáneas, consecutivas y reversibles con reciclaje, purga, procesos de derivación y acumulación requieren precisión y capacidad de medir las corrientes y caracterizarlas desde el punto de vista de composición, entalpía y flujo. Por lo tanto al principio del siglo XX, los profesores tuvieron que implementar cursos sobre balance de materia y energía y al mismo tiempo aparecieron los primeros libros relacionados a estos temas. Los conocimientos de los balances de materia y energía han sido exportados a otras ingenierías. **El segundo paradigma**. Con el crecimiento de la industria química y la salida de los primeros graduados se reconoció la inutilidad de impartir conocimientos a través del método descriptivo y se dio el mayor énfasis en las técnicas para el estudio de las Operaciones unitarias. Este concepto viene de Arthur D. Little que señaló la necesidad del estudio de las operaciones comunes que sucede en muchos procesos, tales como flujo de fluidos, transferencia de color, destilación etc. Estas manipulaciones tienen como característica que los materiales no sufren cambios químicos, sino los físicos, tales como cambios de estado, concentración, presión y temperatura. La idea subyacente detrás de este concepto de las operaciones unitarias, es que si hubiera especialistas para cada una de esas operaciones podría ser posible combinar las habilidades de ellos para diseñar un nuevo proceso. La aparición del concepto de operaciones unitarias permitió a la ingeniería química que se transforma gradualmente en un todo coherente y dejó de ser una simple mezcla de la química con la ingeniería mecánica. Las operaciones unitarias fueron el segundo paradigma de la ingeniería química. Ya había existían muchos conocimientos sobre el flujo de fluidos y la transferencia de calor pero los ingenieros químicos los perfeccionaron y crearon otros conocimientos en operaciones como la destilación, absorción, secado y transferencia de masa. Estos conocimientos se han exportado a otras ingenierías

demonstrando ser un elemento muy importante en el diseño, construcción y gestión de las plantas relacionadas con la química e industrias afines. **El tercer paradigma.** Los primeros estudios y libros sobre reactores aparecieron alrededor de 1940. Estos estudios abrieron las aplicaciones de ingeniería química y se exportaron a otros ámbitos de la ingeniería. El estudio de las reacciones químicas, diseño de reactores y catálisis puede considerarse como el tercer paradigma de la ingeniería química. El primer libro que apareció fue, como se dijo, el tercer volumen de los principios de la química de Hougen, Watson y compañeros de trabajo. Luego siguieron los libros de Smith, Wallas y Levenspiel. **El cuarto paradigma.** Con el tiempo se hizo evidente que había principios comunes que sentaron las bases científicas de operaciones unitarias de ingeniería química. El concepto de fenómenos de transporte lleva a los conocimientos que algunos fenómenos comunes presentes en las operaciones unitarias, como el flujo de momento, calor y masa. El estudio de estos principios dio origen al libro que cambió el estudio de la ingeniería química *Transport Phenomena* de Bird, Lighthfoot y Steward. Los Fenómenos de transporte pueden ser considerados como otro paradigma de la ingeniería química, que se ha exportado a otros ámbitos de la ingeniería. **Quinto paradigma.** A finales de la década de 1960, el uso intensivo de las computadoras en el trabajo, los laboratorios y universidades transformó la educación de ingenieros químicos y a partir de esta transformación surgieron nuevos temas tales como: la optimización, simulación, control y análisis de procesos, esos nuevos campos podrían ser estudiados ahora con los equipos informáticos y los nuevos libros que aparecieron. El uso de la computadora para el estudio de ingeniería química puede considerarse otro paradigma que fue exportado a otras carreras de ingeniería.

¿Nuevos paradigmas? La biotecnología es una ingeniería basada en la biología, en la química verde y es especialmente usada en agricultura, farmacia, ciencia de los alimentos, química, ingeniería química, bioquímica, ciencias forestales y medicina. La biología y la biotecnología fueron introducidas en muchos países para complementar los planes de estudio de los ingenieros químicos o para crear nuevas carreras tales como Ingeniero en alimentos, ingeniero bioquímico, ingeniero ambiental etc. Muchos creen que la biotecnología química puede ser el sexto paradigma. **Otro paradigma.** La ingeniería química tiene una larga tradición y una metodología probadas en el diseño de procesos con énfasis en la producción de las llamadas commodity chemicals (grandes cantidades, producción y bajo valor agregado a las moléculas). Sin embargo, las industrias químicas actuales se están involucrando en los llamados specialty chemicals (pequeñas cantidades, producción por lotes, alto valor agregado) como a la formulación de productos (mezclas complejas diseñadas para conferir propiedades finales específicas). Además al diseño de los procesos y la optimización que son la mayor preocupación en la producción de los commodities, los productos especialmente diseñados y las formulaciones se encaran ahora con nuevas técnicas así como a desafíos en los cambios de mercado (tiempos para aparecer en los mercados, diseño de productos inteligentes, formas de adaptación al mercado, plantas versátiles, etc.). Aun más, en lugar de las operaciones unitarias clásicas encontradas en la producción de los commodities (destilación, absorción, extracción, etc.), se requiere ahora de operaciones más exóticas como las de emulsificación, enfriamiento por aspersión, extrusión, recubrimiento y granulación que son necesarias para elaborar el producto formulado. Esta situación ha requerido el examen de las limitaciones de la metodología actual de la ingeniería química en relación a la producción de nuevos productos, de aquí que se hable ahora de la llamada *Ingeniería de los productos químicos* desde el punto de vista de la investigación y la enseñanza.

Los nuevos productos químicos han sido creados por una combinación de conocimientos de los productos existentes mezclada con la experimentación científica. Debido a una explosión en las opciones y combinaciones posibles se han limitado las técnicas experimentales y por ello es preferible minimizar la experimentación a través de una sistemática revisión de las formulaciones de los productos antes de proceder a la experimentación. Esta es la esencia de la ingeniería de los productos.

Conclusiones

Los conocimientos y metodologías aplicados por la ingeniería química se han extendido a otras ramas de la ingeniería y hoy en día los ingenieros químicos trabajan en los niveles micro, medio y macro, lo que les permite tratar con procesos de nanotecnología, el diseño de nuevos productos y los procesos ambientales.

En ciertos casos esos conocimientos han permitido la creación de nuevas carreras y en otros han permitido la especialización a nivel de posgrado.

Bibliografía

- [1] Álvarez Medina, Constantino - Origin and development of the engineering chemistry in Mexico- Rev IMIQ-year XXXII, Vol.23, pag.21. (1991).
- [2] Bird, Byron; Steward, W; Lightfoot, E -Transport Phenomena, Wiley, New York, (1960). [3] Coeuret, f., Introduction to engineering electrochemistry, Reverte, Barcelona, (1992)
- [4] Davis, George-The chemical trade Journal-306, May 19, (1888).
- [5] Hougen, Olaf -Chemical engineers and as grew- Chemtech - January (1979)
- [6] Hougen, O; Watson, K; Located, R, Chemical Process principles , Wiley, New York, - (1943)
- [7] O.A. Hougen, Seven decades of chemical engineering- Chemical Engineering Progress, enero 1977.
- [8] Lewis, W; Radash, a.; Lewis, H,IndustrialStoichiometry-McGraw Hill-New York-(1926) [9] Little, A.D-Report to the Corporation of MIT-Silver Aniversario, Volume, - AIChE - p. 7 (1933).
- [10] Perry, John -Chemical Engineers Handbook- McGraw Hill - New York - 1934.
- [11] Valiente Antonio and Stivalet, R, El ingeniero Químico ¿Qué hace? , Ed. Alhambra - Mexico, (1980).
- [12] Valiente ,Antonio and Stivalet, R.Primo, La ingeniería Química, el poder de la transformación, Fac. Quimica. Unam, Mexico, (2011)
- [13] Walker, W.H.; Lewis, W.K; MC Adams, Principles of Chemical Engineers, McGraw Hill - New York, (1934).



2016
Pachuca, Hidalgo

51º Congreso Mexicano de Química
35º Congreso Nacional de Educación Química

CAMBIOS EN LA ENSEÑANZA DE LA QUÍMICA EN LA ESCUELA NACIONAL DE CONSERVACIÓN, RESTAURACIÓN Y MUSEOGRAFÍA

Orlando Martínez Zapata¹

1. Instituto Nacional de Antropología e Historia, Escuela Nacional de Conservación, Restauración y Museografía, Laboratorio de Físicoquímica. General Anaya 187, San Diego Churubusco, Coyoacán, Ciudad de México, C.P.:04210, México; Orlando_martinez@inah.gob.mx

El presente trabajo tiene como objetivo presentar los cambios entorno a la enseñanza de la química en estudiantes de la licenciatura en Restauración, de la Escuela Nacional de Conservación, Restauración y Museografía, del Instituto Nacional de Antropología e Historia acorde a las necesidades que afronta dicha profesión en el ámbito laboral, académico e institucional. Pretende brindar un panorama general del ejercicio académico realizado durante la reformulación curricular, mostrando los resultados obtenidos hasta ahora en los espacios curriculares de química.

Introducción

A principios del siglo XIX el Dr. Leopoldo Río de la Loza [1] vio la necesidad de proporcionar a sus estudiantes de química, materiales didácticos capaces de familiarizarlos con el lenguaje que se empleaba en aquella época. En la actualidad, esta tarea sigue siendo básica en la enseñanza para esta ciencia.

Hace casi medio siglo, en México, la formación de especialistas en conservación y restauración de bienes culturales ha tenido una amplia tradición, cuyo modelo de enseñanza se basa en la interrelación de disciplinas tanto científicas como humanísticas y técnicas [2]. La Escuela Nacional de Conservación, Restauración y Museografía, del Instituto Nacional de Antropología e Historia (Encrym-INAH), desde su etapa temprana de creación, ha visto la necesidad de integrar la enseñanza de la química para la formación de restauradores, aportándoles los conocimientos fundamentales del lenguaje de la ciencia, de los símbolos y convenciones propias de una descripción fenomenológica objetiva, con el propósito de fomentar la comunicación interdisciplinar [3]. Por otro lado, cabe mencionar que todos los especialistas involucrados en esta disciplina, deben de tomar en cuenta como punto de partida una serie de criterios de tipo formal y estructural, referentes a la composición plástica y material de los objetos estudiados. Por consiguiente, al Químico que atienda las problemáticas de los bienes culturales como trabajo interdisciplinar, tendrá que tomar en cuenta conocimientos “humanísticos” para entender el significado de un objeto [4].

En los últimos años, dentro de la institución se han reconocido dificultades en el proceso de enseñanza aprendizaje, falta de sistematización en la manera en que trabajan los contenidos académicos. Lo anterior se diagnosticó como un conjunto de tensiones generales en el ámbito académico de la Encrym, identificando una falta de integración y articulación de los cursos y talleres; falta de vinculación de los contenidos y ausencia de contenidos; sobrecarga de contenidos y falta de pertinencia en los contenidos.

Con el propósito de atender las diversas problemáticas, a partir del mes de agosto de 2013, la dirección de la Encrym implementó un nuevo Modelo de Formación para la Licenciatura en Restauración [5], que se creó a partir de una reformulación curricular encabezada por una comisión especializada y una asesoría pedagógica, integrada por Directivos, Profesores y Pedagogos. De los cuales se incluyó una representación del ahora Eje de Fundamentos científico-experimentales que está constituido por las áreas de Biología, Química y Geología.

El modelo está compuesto por una serie de principios que orientan el proceso de la Enseñanza-Aprendizaje que inciden en la manera en que se imparten las asignaturas de Química aplicadas a la Conservación y Restauración de Bienes Culturales. Los cuales ahora involucran procesos que fomentan una enseñanza organizada a través de situaciones de aprendizaje, que orientan al reconocimiento y promueven la participación de los estudiantes, así como de los docentes en un proceder razonado, con la finalidad de favorecer un aprendizaje significativo.

En el presente trabajo tiene como objetivo presentar los cambios entorno a la enseñanza de la química a estudiantes de Restauración en la Encrym, de acuerdo a las necesidades que afronta dicha profesión en el

ámbito laboral, académico e institucional. Pretende brindar un panorama general del ejercicio académico en la realización del cambio curricular, mostrando los resultados obtenidos hasta ahora en los espacios curriculares de química. Como ejemplo se mostrará parte de una trama curricular perteneciente al curso de polímeros naturales.

Metodología

El trabajo consistió en la valoración de las prácticas y los estilos docentes empleados en los espacios curriculares de química impartidos en la Encrym. El propósito de este ejercicio fue reposicionar los saberes, expectativas y necesidades de los propios profesores. Durante un año se hizo una revisión de los contenidos de los cursos, así como varias entrevistas entre los profesores de química y pedagogos, enfocadas a la exploración sobre la manera en que se impartían los cursos de química en la licenciatura de restauración. Posteriormente, se proporcionó asistencia pedagógica para la creación de tramas curriculares.

Las tramas curriculares son un recurso que toma relevancia en el nuevo modelo y es una herramienta para la organización del contenido educativo por competencias profesionales, este proceder de trabajo se emplea con la intención de conectar los aspectos teóricos, metodológicos y del sujeto. Todo ello unido por situaciones de aprendizaje. Estos instrumentos sustituyen las figuras de programa de asignatura o carta descriptiva. Está compuesta por cuatro aspectos: el saber, donde se estipulan los conocimientos; el hacer, en éste se indican las acciones que sostendrán los estudiantes para poner en activo los saberes señalados; el cómo, aquí se describen las acciones que los docentes tendrán que emprender para propiciar que las situaciones de aprendizaje se produzcan; y el para qué, donde se expresan los dominios que el estudiante consolida a través de los saberes.

Resultados

Cómo parte del análisis realizado a los diferentes cursos de química, fue posible establecer una jerarquización de los conocimientos de química, divididos tres niveles acorde a su grado de complejidad, definidos de la siguiente forma:

Nivel básico: pretende que el estudiante construya una actitud científica haciendo uso de metodologías de observación y análisis con la aplicación de técnicas y herramientas de laboratorio. Que describa los procesos científicos en la constitución y transformación de los materiales que constituyen el bien cultural. El curso que corresponde a este nivel es el de fisicoquímica de la limpieza.

Nivel Intermedio: el estudiante reconoce en los planos macro y microscópico así como molecular el estado de deterioro; sustenta con información objetiva y medible la formulación de juicios para orientar la toma de decisiones sobre piezas a intervenir. Los cursos que corresponden a este nivel son los de polímeros naturales y materiales pictóricos y tintes.

Avanzado: contribuye con sustento científico a la comprensión del bien cultural, a través de los componentes materiales del objeto, técnica de manufactura y deterioro. Así como su ubicación en un espacio y tiempo con el propósito de garantizar su permanencia. El curso que corresponde a este nivel es el de polímeros sintéticos.

Los cursos de química del Eje de Fundamentos Científico-Experimentales

La licenciatura en Restauración está conformada por diferentes ejes formativos, uno de ellos corresponde al Eje de Fundamentos Científico-Experimentales que está conformado por cuatro cursos de química. Al reformularse el plan de estudios, se eliminó la seriación, definiendo espacios con temáticas definidas. Se reasignaron los cursos a diferentes semestres, atendiendo a su dependencia y vinculación con los Seminarios-Taller, que son espacios curriculares que están orientados por el análisis y tratamiento de bienes culturales específicos. Por tal razón, son la parte medular de la licenciatura. Además, se asignaron nuevos nombres a los espacios curriculares con el propósito de aportar mayor información sobre sus contenidos, ver figura 1.

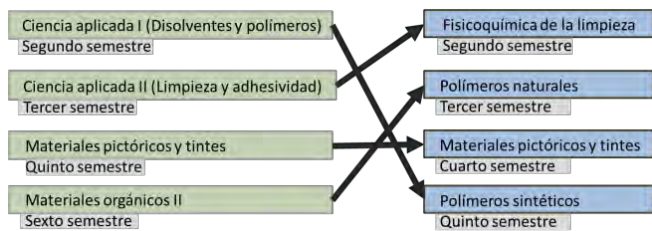


Figura 1. Cambios en la estructura curricular de los cursos de química de la licenciatura en Restauración de la Encrym.

Cambios respecto a la secuencia de los cursos, corresponde a la transversalidad de entre los espacios de química y los Seminarios Taller. El curso de fisicoquímica de la limpieza ahora se ubica en segundo semestre ya que resulta indispensable que los estudiantes adquieran conocimientos básicos sobre diferentes métodos de limpieza y puedan aplicarlos en el seminario taller de cerámica y posteriores; polímeros naturales se sitúa en tercer semestre junto con el seminario taller de textiles, este acomodo propicia que el estudiante entrelace conocimientos entre el curso y el taller, promoviendo que se apliquen saberes sobre las características y propiedades químicas de materiales naturales de origen biológico; el curso de materiales pictóricos y tintes está vinculado con el taller de escultura policromada, aquí los estudiantes deberán de comprender una mayor cantidad de propiedades y fenómenos que presentan los compuestos presentes en las policromías, como son los pigmentos, aglutinantes, base de preparación, entre otros; el curso de polímeros sintéticos vincula el comportamiento de los materiales filmógenos empleados en restauración con el manejo de la estabilización de diversos materiales constitutivos y aplicativos.

Saber	Hacer	Cómo	Para qué
Compuestos prebiológicos. Reacciones de formación y ecuaciones químicas.	Por grupos, los estudiantes identifican las posibles moléculas prebiológicas que aparecen en estructuras químicas de aminoácidos, alanina. Escriben posibles reacciones de formación Discuten sobre la relación de los compuestos prebiológicos y su importancia en la restauración y conservación de bienes culturales, ver figura 3.	Se recuerdan algunos sucesos de las teorías del origen de la vida y posteriormente se traen a colación de un conjunto de moléculas prebiológicas: agua, dióxido de azufre, dióxido de carbono, ácido cianhídrico, amoniacó, hidrógeno, metano y carbono.	Identificar las moléculas prebiológicas que dan origen a estructuras químicas más complejas que constituyen a los bienes culturales.

Trama curricular de polímeros naturales

La trama del curso de polímeros naturales está compuesto por un conjunto de saberes que son abordados desde un enfoque inductivo, donde los estudiantes comprenden sobre un conjunto de materiales de origen biológico de interés para la conservación y restauración de bienes culturales, en el transitar, los estudiantes examinan propiedades a diferentes escalas desde lo molecular hasta lo macroscópico, esto se logra mediante el apropiamiento del conocimiento, promoviendo la indagación, la observación objetiva (profesión y vida cotidiana), la investigación y experimentación.

Tabla 1. Ejemplo de estrategia didáctica plasmada en una trama curricular del curso de polímeros naturales.

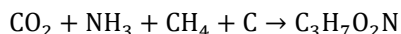
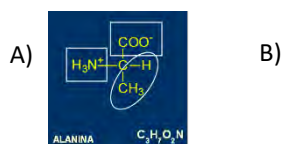


Figura 2. A) Identificación de moléculas prebiológicas presentes en la estructura de la alanina. B) posible reacción para la formación de la alanina a partir de compuestos prebiológicos.



Conclusiones

La reformulación del modelo de enseñanza de la Licenciatura en Restauración de la Encrym-INAH, consiguió identificar las problemáticas de la curricula de la Licenciatura en Restauración, impactando en los contenidos y organización de los espacios curriculares de química. Se pudieron definir tres niveles en que se divide la enseñanza científica, dividida de acuerdo al nivel de complejidad de los tópicos que se imparten en la Licenciatura y que a su vez están relacionados de manera transversal con las necesidades medulares de la enseñanza de la restauración.

El nuevo modelo permite sentar las bases para construir y desarrollar los espacios curriculares que demanda actualmente la enseñanza de esta profesión. Sin embargo queda pendiente establecer los mecanismos de seguimiento de los cambios establecidos que permitan la toma adecuada para la implementación de este modelo de enseñanza-aprendizaje.

Bibliografía

- [1] L. Rio de la Loza. Introducción al estudio de la química ó conocimientos preliminares para facilitar el estudio de la Ciencia. Edición facsimilar. Universidad Autónoma Metropolitana, Ciudad de México, 2008.
- [2] M. F. Salinas. La Restauración según la Ciencia. Actas del II Congreso Interno de Investigación, Escuela Nacional de Conservación, Restauración y Museografía, 2006.
- [3] G. Cruz-Chagoyán, M. F. Salinas. La investigación en la Encrym: las ciencias exactas y naturales en la conservación y restauración del patrimonio cultural. Actas del IV Congreso Nacional de Investigadores del INAH, 2005.
- [4] A. Cervera. El restaurador frente a la ciencia: “el diálogo con la obra” vs los datos cuantitativos. Memorias del 4º Foro Académico. Escuela Nacional de Conservación, Restauración y Museografía, 2011.
- [5] Escuela Nacional de Conservación, Restauración y Museografía “Manuel del Castillo Negrete”, INAH-SEP. Modelo de Formación de la Licenciatura en Restauración [en línea], 2013. [Fecha de consulta: 13 de junio de 2016]. Disponible en: <<http://www.encyrm.edu.mx/index.php/plan-estudios-lic>>

2016
Pachuca, Hidalgo

51º Congreso Mexicano de Química
35º Congreso Nacional de Educación Química

REFLEXIÓN DE CÓMO SE HAN INTEGRADO LAS TECNOLOGÍAS DE LA INFORMACIÓN Y COMUNICACIÓN (TIC) AL CONTEXTO EDUCATIVO.

Alan Javier Pérez Vázquez¹

¹Escuela Nacional Preparatoria Plantel 05 “José Vasconcelos”

alan.perez@enp.unam.mx

Resumen

Las Tecnologías de la Información y Comunicación (TIC) dentro del campo educativo han sido un tema controversial debido a que se pueden generar diversas interpretaciones por parte de la comunidad escolar. Por lo anterior, se pretende mostrar cómo la hermenéutica analógica puede ser una herramienta de apoyo para interpretar cómo se ha dado la integración de las TIC en el campo escolar en México. Además de servir como fundamento para realizar una propuesta de inclusión de estas herramientas dentro del proceso de enseñanza-aprendizaje (E/A) de la química en el nivel medio superior.

Introducción

La labor docente no es una tarea sencilla debió a que se tiene que interpretar diversos tipos de texto que llevan a la toma de decisiones, las cuales guían la práctica docente.

Ahora bien, ¿qué es un texto? Es importante resaltar que no son solo los escritos, sino también los hablados, los actuados, un poema, una pintura, una pieza de teatro o las TIC son ejemplos de texto; van pues, más allá de la palabra y el enunciado. Una característica que debe tener, es que no cuenten con un solo sentido, es decir, que contengan polisemia, múltiples significados (Beuchot, 2000).

Qué textos interpreta un docente durante el proceso de Enseñanza/Aprendizaje (E/A), los cuales guían el desarrollo de su labor y práctica docente. Éstos se enlistan en seguida:

- **Escritos:** currículo disciplinar, tareas, libros de texto, etc.
- **Hablados:** dudas y/o comentarios de alumnos, directivos, compañeros de trabajo y padres de familia.
- **Objetos:** Tecnologías de la Información y Comunicación.
- **Sujetos (lenguaje no verbal):** alumnos, directivos, padres de familia, etc.
- **Conocimientos disciplinares (química):** dificultades de aprendizaje, concepciones alternativas, contenido químico, etc.

Para este caso sólo se aborda el tipo de texto que hace alusión a los objetos y por ello se hace las siguientes preguntas ¿cómo interpretan las autoridades escolares la inclusión de las TIC en la educación?, y ¿cómo los profesores las utilizan?

Para tratar de contestar estas interrogantes, se apoyará de la disciplina hermenéutica, que tiene por objetivo la interpretación como ciencia y arte de los textos (Beuchot, 2000). En este caso en particular, se considerará a las TIC como un texto.

Esto, debido a que tienen un autor, que son diseñadores o programadores; un lector, que en este caso serían las autoridades educativas o profesores, y un contexto en donde se quiere aplicar como: escuela, región, país, etc. Generando así, polisemia, múltiples significados lo que es objeto de estudio de la hermenéutica (Beuchot, 2000). No obstante, ¿En qué consiste esta disciplina?

Según este autor es el estudio de los principios generales de interpretación de los textos. Esta disciplina busca desentrañar en los textos su propósito, su contexto y sus posibles limitaciones y acepta, en mayor o menor medida, que “no hay hechos”, sólo interpretaciones (Monzón, 2010).

La hermenéutica está asociada a la sutileza ya que para realizar el acto interpretativo reconoce tres aspectos: el texto, el autor y el intérprete. El lector tiene que descifrar con un código el contenido significativo que le

dio el autor al texto, sin perder la conciencia de que él le da también algún significado o matiz subjetivo (Beuchot, 2000).

Es importante destacar que en el acto interpretativo confluyen el autor y el intérprete donde el texto es el terreno en el que se dan cita, el énfasis puede hacerse hacia uno o hacia otro, al extraer del texto el significado.

Lo anterior provoca que de acuerdo con Umberto Eco (1992) existan sujetos que piensen que el interpretar es recuperar el significado intencional del autor reducido a un sólo significado y por otra parte están los que piensan que interpretar un texto es buscar un sinfín de significados al infinito, en un ejercicio que no termina.

Lo anterior, originó dos vertientes extremas de la hermenéutica: la positivista y la romántica. En el primer caso se busca la reducción al máximo de la polisemia de un texto (unívoco), mientras que la segunda busca un flujo vertiginoso y amplio de significados para un mismo texto (equivoco).

Para lograr un punto intermedio entre ambas hermenéuticas Beuchot (2000) propuso un modelo que llamó analógico. Ahora bien ¿qué es la hermenéutica analógica?

Propone la existencia de dos extremos interpretativos: la univocista y la equivocista, entre las cuales media la analogía (Monzón, 2010).

Es importante mencionar que no existe un método como tal o una receta que se deba seguir paso a paso para lograr una interpretación analógica. No obstante, Beuchot (2009) menciona que solamente se pueden dar indicaciones o lineamientos como los siguientes:

- Intenta abrir el campo de validez de interpretaciones cerrado por el univocismo, pero también se pone límites al campo de validez de interpretaciones abierto por el equivocismo, de modo que pueda haber no una única interpretación válida, sino más de una, las cuales se ordenan jerárquicamente.
- De manera general es un ejercicio de sutileza, ya que se tiene que encontrar una interpretación más rica que haga justicia a los dos extremos (univocismo/equivocismo) y de prudencia (*phrónesis*) que es poner límites y buscar el término medio para unir los extremos y el medio para así, llegar al fin propuesto.

En este trabajo debido a la flexibilidad de la hermenéutica analógica, se propone que las TIC pueden ser un tipo de texto tecnológico, ya que son elaborados por un autor y van dirigidos hacia un lector que va depender del contexto en donde se quiera aplicar. En este caso, sería en el campo educativo.

Desarrollo

¿Cómo se ha interpretado el uso de las TIC en el campo educativo por el profesorado y las autoridades educativas?

La implementación de las TIC en el contexto escolar ha tenido dos interpretaciones, una unívoca y otra equivoca, es decir, los extremos, por lo cual en este trabajo se tiene como **objetivo** diseñar una interpretación analógica para posteriormente proponer una serie de actividades que ayuden a una integración analógica de las TIC en la educación.

Para lograr lo anterior, primero se describirá cómo es una interpretación unívoca y equivoca de la integración de las TIC al campo educativo.

- Interpretación del uso de las TIC en el campo educativo unívocamente.

De acuerdo con Tedesco (2007) los docentes piensan que el uso de las TIC se masificará en el campo educativo provocando así, el desplazamiento gradual de los maestros, hasta llegar el punto en que el proceso de E/A no dependa de los docentes, sino de de las TIC, a través de cursos completamente en línea, es decir, un e-learning.

- Interpretación del uso de las TIC en el campo educativo equivocamente.

En esta visión los docentes no creen que serán sustituidos por las TIC, sino por el contrario, las ven como herramientas de apoyo para la realización de su práctica docente. No obstante, la inclusión que hacen de

éstas al proceso de E/A no tiene sutileza y phrónesis. Esto, debido a que piensan que por el hecho de integrar un gran número de TIC dentro del aula está revolucionado la actividad docente. Sólo integran por integrar sin generar un cambio en el sistema educativo.

- Interpretación del uso de las TIC en el campo educativo analógicamente.

Primeramente, se contextualizará hacia dónde estará dirigida esta propuesta para poner límites y no caer completamente en la ambigüedad. En este caso particular, la presente propuesta está dirigida para el bachillerato universitario de la UNAM (ENP y CCH).

Esto, debido a que el Diagnóstico Institucional de la ENP y CCH (2011) los planteles cuentan con buenos centros de cómputo y redes inalámbricas para la conexión a internet. Asimismo, menciona que el 70% de los alumnos tiene acceso a internet y computadora. Esto da cuenta de lo esencial que es su integración como herramienta didáctica.

Por estas razones el bachillerato universitario será nuestro contexto para integrar el uso de las TIC y por ende desarrollar una propuesta. En este caso en particular se cree que el uso de estos recursos debe observarse desde tres puntos de vista: campo disciplinar, campo pedagógico y un campo tecnológico, ver Figura 1.



Figura 1. Aspectos a considerar al integrar las TIC al aula.

Se ve claramente aquí que predomina la diferencia. No obstante, se tiene el límite del contexto el cual hace que no se derrumbe esta propuesta en la equivocidad. Se puede observar que la integración de las TIC requiere de la visión de diferentes puntos de vista:

- Conocimiento disciplinar, se refiere al conocimiento y comprensión del contenido esencial disciplinar que se va a enseñar por parte del docente.
- Conocimiento pedagógico, son los procesos, métodos o prácticas de enseñanza y aprendizaje. Es decir, transformar el conocimiento químico a uno enseñable.
- El conocimiento tecnológico, es el uso y operación de las nuevas tecnologías (Internet y sus aplicaciones).

Ahora, una óptima integración de las TIC implica la intersección del campo tecnológico con el disciplinar y pedagógico quedando de la siguiente manera, ver Figura 2.

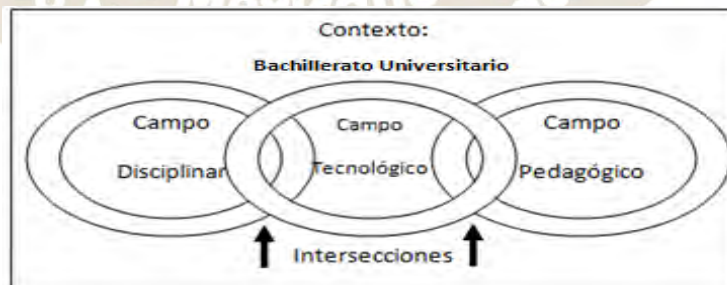


Figura 2. Integración de las TIC analógicamente.

Para que un docente pueda integrar estas herramientas a su práctica docente requiere de tener conocimientos tecnológicos, pedagógicos y disciplinares. Mostrándose que no es trivial su uso, sino por el contrario, se debe de buscar la mediación entre estos mundos para que de verdad se tenga una correcta integración de

las TIC y que puedan ayudar a modificar el proceso de E/A de centrado en el alumno hacia uno centrado en el profesor.

Con esto en mente, se puede poner por ejemplo una integración de las TIC en la enseñanza de la química, con un enfoque analógico, podría ser lo siguiente:

La química es una ciencia experimental que es abstracta y por ende difícil de comprender. Esto, debido a que maneja tres tipos de visiones: macroscópica (mundo real), submicroscópica (modelos) y simbólica (lenguaje químico). Muchas veces, el profesor o los libros de texto en sus explicaciones saltan de una visión a otra sin guiar al alumno.

Por otra parte, la ciencia, como la química, se enseña de forma dogmática, es decir, se hace creer al alumno que el conocimiento está terminado y no evoluciona.

También se enseña como un proceso individual donde no existe un trabajo colaborativo entre los científicos y tampoco se promueve esto, entre los mismos estudiantes. Además, se enseña con información no actualizada dejando de lado que la ciencia va transformándose día con día.

Como se puede observar existen varios factores que pueden dificultar el proceso de E/A de la química, los cuales en este trabajo se propone que se pueden minimizar con la integración de las TIC en dicho proceso de enseñanza.

Entre las herramientas multimedia a utilizar se encuentran: Facebook, Google Docs, Bubbl, Youtube, Internet, Adobe Flash Player, DropBox, Time Toast y Google Scholar.

Se pretende promover un aprendizaje colaborativo dentro y fuera del aula (Facebook, Google Docs, DropBox, Bubbl), que el alumno pueda construir modelos por medio de simulaciones (Adobe Flash Player).

Se piensa que de esta forma, como primera aproximación, no se cae en el univocismo de pensar que esta tecnología sustituirá al profesor, pero tampoco se cae en el equivocismo donde el docente utiliza en su práctica docente un sinnúmero de herramientas sin un objetivo claro y definido el cual ayude a transformar la educación.

Pensar de una manera analógica, permitirá un óptimo uso de las TIC debido a que se seleccionarán aquellas herramientas que tengan un objetivo pedagógico y que aborden en específico un contenido disciplinar, lo cual con lleva usarlas de manera prudente.

Conclusión

Así como la hermenéutica trata de poner un texto en su contexto al efectuar el acto interpretativo. Las TIC deben ser integradas al proceso de E/A en un contexto adecuado para que los alumnos, docentes y autoridades realicen una interpretación mediada entre el univocismo y el equivocismo, es decir, se tenga una postura analógica. Permitiéndose así, un conjunto de interpretaciones que oscilen entre la semejanza y la diferencia.

Finalmente, el conocer de hermenéutica es poder interpretar los diversos textos que se nos presentan día con día y en nuestra vida laboral, como lo es en el campo educativo.

Se espera este trabajo sea de interés para la comunidad docente y que pueda ser una aportación para mejorar el proceso de enseñanza-aprendizaje en el nivel medio superior.

Fuentes de consulta.

1. Beuchot P., M. (2009): *Tratado de hermenéutica analógica*. México, Itaca-FFL-UNAM.
2. Beuchot P., M. (2000): *Perfiles esenciales de la hermenéutica*, México, FFL - UNAM.
3. CCH. (2011): *Diagnóstico Institucional*. México, UNAM/CCH, Dirección General.
4. Daza P., E. (2009): *Experiencias de enseñanza de la química con el apoyo de las TIC*. Educación Química. 20(3). 321-330.
5. Eco, U., *Los límites de la interpretación*, Barcelona: Ed. Lumen, 1992
6. Monzón L., L. A. (2010): *El currículo como mediación cultural: una perspectiva hermenéutica-analógica*. Revista Latinoamericana de Estudios Educativos, Centro de Estudios Educativos, A.C. México 40(2), 37-58.
7. Tedesco, Juan Carlos y autores. (2007). Las TIC: del aula a la agenda política, ponencias del seminario internacional cómo las TIC transforman las escuelas. UNICE, Argentina.

DISEÑO DE EXPERIENCIAS EN LA INTRODUCCIÓN A LA QUÍMICA ORGÁNICA EXPERIMENTAL

Nancy Romero Ceronio, Alina Trinidad López Martínez, Luis Fernando Roa de la Fuente, Cuauhtémoc Alvarado Sánchez, Carlos Ernesto Lobato García. División Académica de Ciencias Básicas. Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. Km. 1 Carretera Cunduacán-Jalpa de Méndez. Col. La Esmeralda. Cunduacán, Tabasco, México. Correo electrónico: nancy.romero@ujat.mx

basas en el abordaje de los temas a partir de la experimentación con un enfoque constructivista.

Resumen

Se describe el diseño de una serie de experiencias para introducir al estudiante de nivel superior al mundo experimental de la Química Orgánica. A partir del 2010, las asignaturas teórico-experimentales se imparten de forma independiente en el plan de estudios de la Licenciatura en Química de la Universidad Juárez Autónoma de Tabasco, motivo por el cual se hace imperante el diseño de experiencias basas en el abordaje de los temas a partir de la experimentación con un enfoque constructivista.

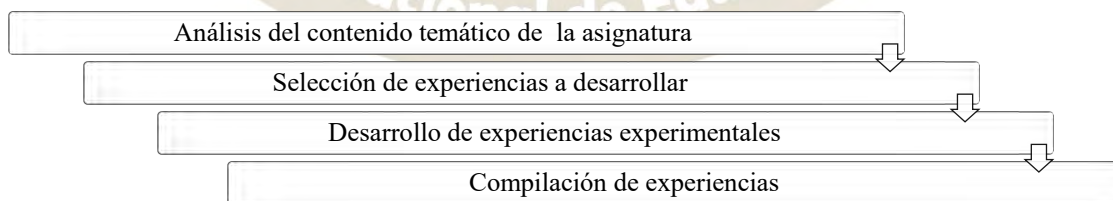
Introducción

La experimentación es una de las maneras que se propone para incrementar la actividad cognitiva de los estudiantes de química, con ella se acerca al estudiante al conocimientos de las teorías con un enfoque constructivista y se desarrollan competencias relacionadas con el manejo de sustancias y materiales de laboratorio, de ahí la importancia de diseñar experiencias en un contexto que permitan en el estudiante despertar el interés por la investigación y el autoaprendizaje.

Tomando el precepto expuesto por Soussan, en donde señala que la construcción del conocimiento = actividad intelectual diversificada del sujeto que aprende, suscitada por interacciones con lo real, continua al señalar que cada alumno se encuentra confrontado a nuevos datos, aportados por el profesor, por los otros alumnos o por una situación experimental. Para procesar estos datos, utiliza sus conocimientos anteriores y sus capacidades operatorias. [1]

Exposición

La asignatura de Laboratorio de Química Orgánica I permite a los alumnos adentrarse en el mundo de la Química Orgánica, es así que las experiencias se diseñaron con el propósito de apoyar y complementar el programa teórico que se imparte en las asignaturas de Fundamentos de Química Orgánica y Enlaces Múltiples Carbono-Carbono, tanto de la Licenciatura en Química como la licenciatura en Químico Farmacéutico Biólogo, los cuales forman parte de la oferta educativa que ofrece la División Académica de Ciencias Básicas, DACBas, de la Universidad Juárez Autónoma de Tabasco.[2] Para ello se siguió la metodología descrita en el siguiente esquema. Esquema 1.



Esquema 1. Metodología para el diseño de las experiencias.

Discusión de Resultados

Los temas que se contemplan dentro del programa de la asignatura se representan en el siguiente esquema. Esquema 2.



Esquema 2. Contenido Temático [3]

El manual está dividido en dos capítulos. En el primer capítulo se encuentran los experimentos a realizar, estos tan diseñados con un orden el cual permitirá al alumno, una mejor comprensión de cómo organizar su bitácora de laboratorio. En total se diseñaron 19 experimentos [4-5], cada experiencia contiene el orden se muestra a continuación:

- Introducción y objetivos
- Esquema de reacción (si es el caso)
- Actividades previas
- Materiales y reactivos
- Desarrollo experimental
- Diagrama de flujo
- Observaciones y resultados
- Análisis de resultados y Conclusiones
- Actividades finales
- Bibliografía

En el capítulo II, se describen los resultados obtenidos acompañados de sugerencias didácticas, estas tienen como finalidad brindar al docente un abanico de posibilidades para personalizar la experiencia a desarrollar. El manual se complementa con tres anexos, los cuales tienen información básica seguridad en el laboratorio, manejo de sustancias y preparación de soluciones.

Cabe mencionar que las experiencias aquí vertidas se han adaptado a las condiciones de los laboratorios de la DACBas., esto con el fin de que la primera experiencia del alumno con el laboratorio de Química Orgánica sea motivadora, formativa y en lo posible correcta.

Durante el desarrollo de este manual se estudiaron los procedimientos y operaciones básicas empleadas en Química Orgánica Experimental, con lo cual se fortalecieron los conocimientos, las habilidades y las destrezas necesarias como por ejemplo: la identificación de sustancias orgánicas con métodos no instrumentales, la correcta manipulación de sustancias químicas, el montaje de equipos y conocimientos preliminares de síntesis orgánica.

Finalmente y como apoyo a las actividades administrativas del laboratorio, se incluyó un estimado de reactivos, materiales y equipo necesario para el desarrollo de todas los experimentos propuestos, con el objetivo de facilitar el proceso de planeación de requerimientos de insumos para el laboratorio.

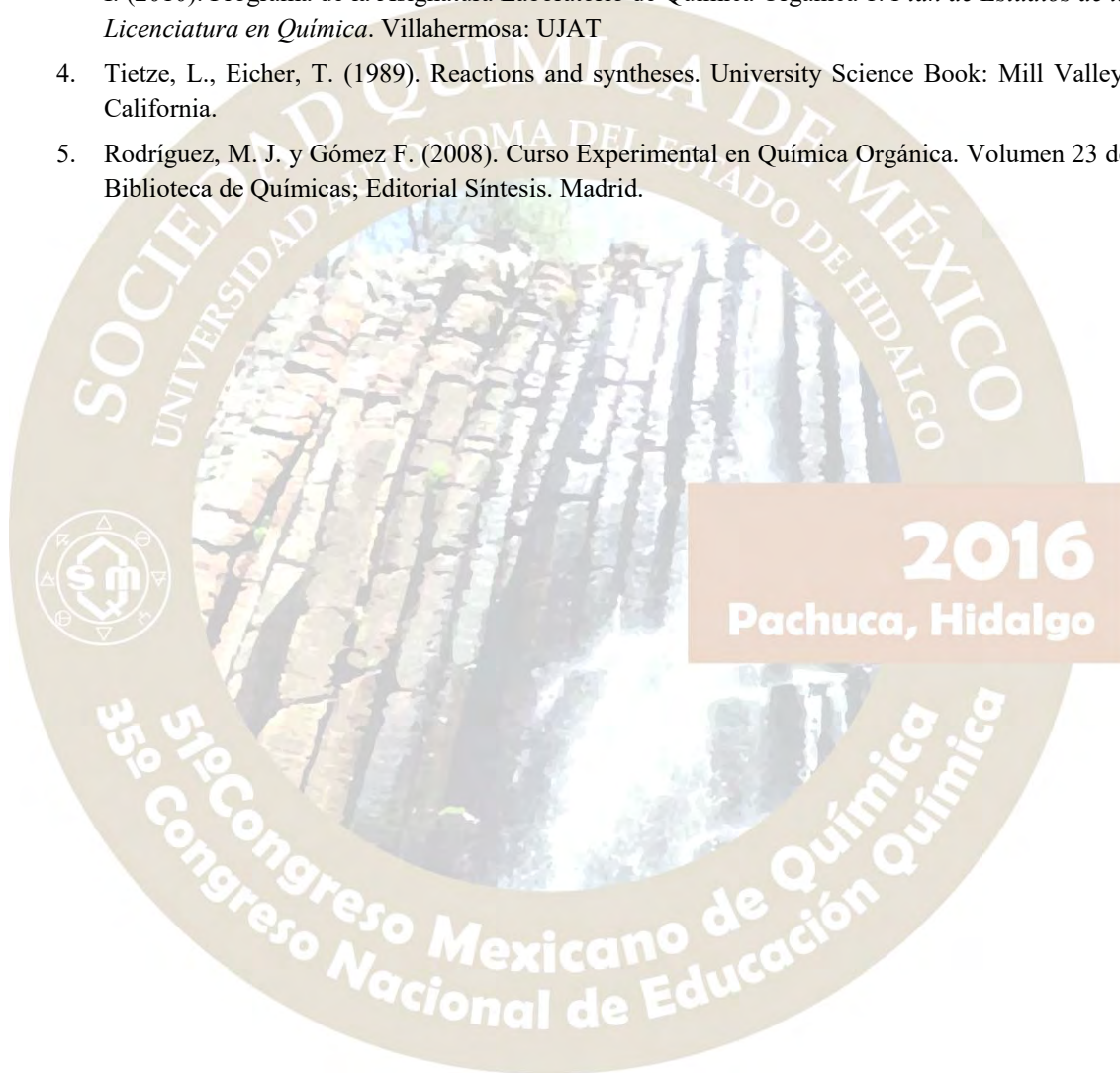
Conclusiones

El objetivo general de diseñar esta serie de experiencias para el Laboratorio de Química Orgánica I y el realizar todas las practicas aquí vertidas, es contribuir con un texto que desarrolle en el estudiante las competencias para planear y ejecutar experimentos, realizar los correspondientes montajes de equipos,

manejar adecuadamente los reactivos, y de dar respuestas pertinentes sobre los cambios ocurridos durante las reacciones químicas involucradas.

Bibliografía

1. SOUSSAN, G. (2003). Enseñar las ciencias experimentales didáctica y formación. Santiago de Chile : UNESCO
2. UJAT (2010). Explicación del Plan de Estudios. *Reestructuración del Plan de Estudios de la Licenciatura en Química*. (65-66). Villahermosa: UJAT.
3. Romero Ceronio N., Gómez Rivera A., Lobato García C. E., Roa de la Fuente L. F., Magaña Mena I. (2010). Programa de la Asignatura Laboratorio de Química Orgánica 1. *Plan de Estudios de la Licenciatura en Química*. Villahermosa: UJAT
4. Tietze, L., Eicher, T. (1989). Reactions and syntheses. University Science Book: Mill Valley, California.
5. Rodríguez, M. J. y Gómez F. (2008). Curso Experimental en Química Orgánica. Volumen 23 de Biblioteca de Químicas; Editorial Síntesis. Madrid.



Estudio potenciométrico y conductimétrico de las etapas de la determinación de ácido acetilsalicílico mediante microvaloraciones automatizadas

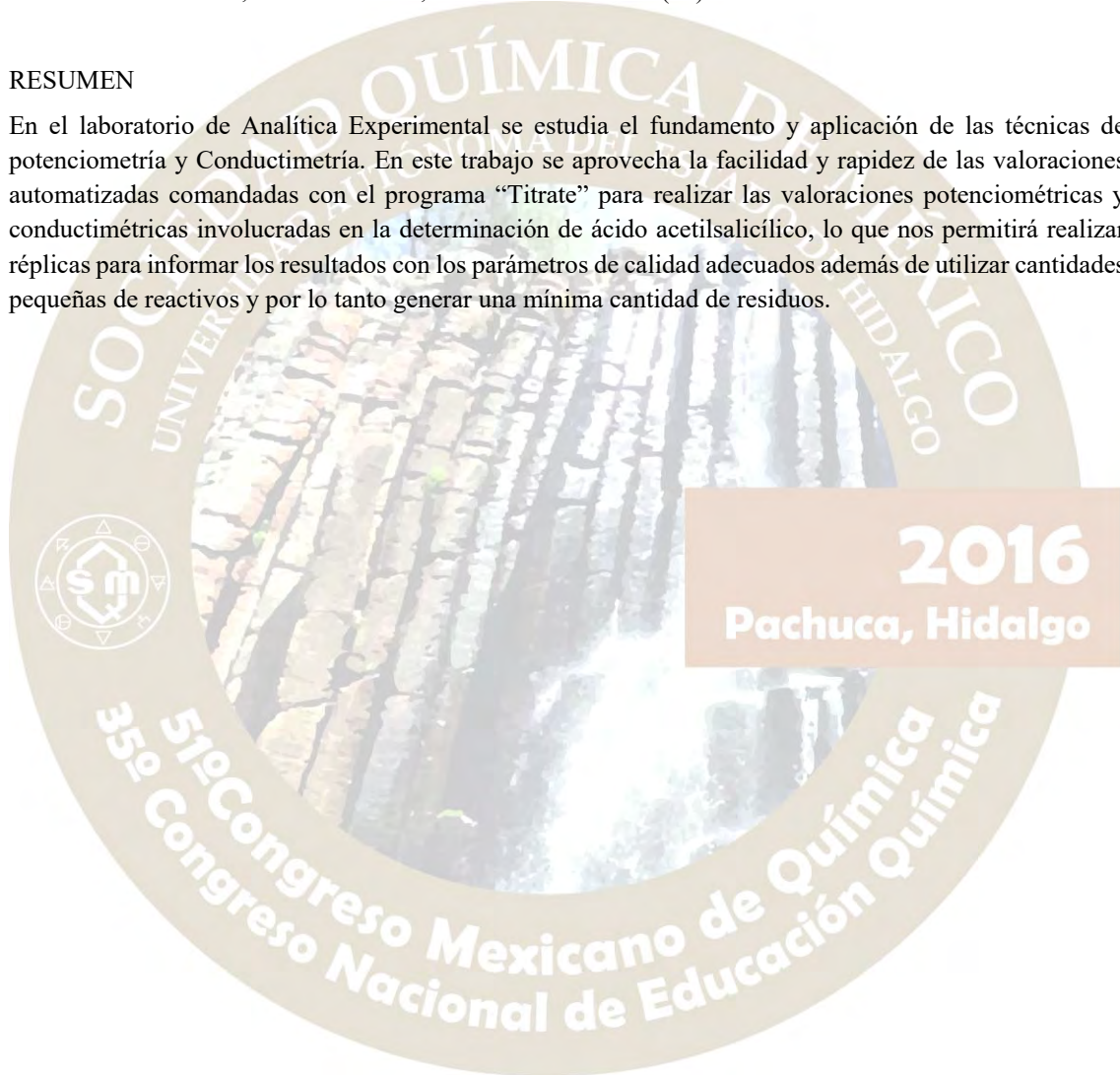
Gloria García Ramírez¹, Víctor Martínez de León¹, Samara Arenas Rojas¹, Benjamín Valera Orozco², **José de Jesús García Valdés¹**

1) Universidad Nacional Autónoma de México, Facultad de Química, Departamento de Química Analítica. Av. Universidad 3000, Distrito Federal, C.P. 04510. Tel: +52 (55) 56 22 38 99 ext 44139, Fax: +52 (55) 56 22 37 23, e-mail: jesusgv@unam.mx

2) Universidad Nacional Autónoma de México, Centro de Ciencias Aplicadas y Desarrollo Tecnológico. Av. Universidad 3000, Distrito Federal, C.P. 04510. Tel: +52 (55) 56 22 86 02 ext 1307.

RESUMEN

En el laboratorio de Análítica Experimental se estudia el fundamento y aplicación de las técnicas de potencimetría y Conductimetría. En este trabajo se aprovecha la facilidad y rapidez de las valoraciones automatizadas comandadas con el programa "Titrator" para realizar las valoraciones potenciométricas y conductimétricas involucradas en la determinación de ácido acetilsalicílico, lo que nos permitirá realizar réplicas para informar los resultados con los parámetros de calidad adecuados además de utilizar cantidades pequeñas de reactivos y por lo tanto generar una mínima cantidad de residuos.



ESTUDIO POTENCIOMÉTRICO Y CONDUCTIMÉTRICO DE LAS ETAPAS DE LA DETERMINACIÓN DE ÁCIDO ACETILSALICÍLICO MEDIANTE MICROVALORACIONES AUTOMATIZADAS

Gloria García Ramírez¹, Víctor Martínez de León¹, Samara Arenas Rojas¹, Benjamín Valera Orozco², **José de Jesús García Valdés¹**

1) Universidad Nacional Autónoma de México, Facultad de Química, Departamento de Química Analítica. Av. Universidad 3000, Distrito Federal, C.P. 04510. Tel: +52 (55) 56 22 38 99 ext 44139, Fax: +52 (55) 56 22 37 23, e-mail: jesusgv@unam.mx

2) Universidad Nacional Autónoma de México, Centro de Ciencias Aplicadas y Desarrollo Tecnológico. Av. Universidad 3000, Distrito Federal, C.P. 04510. Tel: +52 (55) 56 22 86 02 ext 1307.

INTRODUCCIÓN

En el laboratorio de Analítica Experimental se estudian las principales técnicas instrumentales de análisis como la potenciometría y la conductimetría; frecuentemente usadas para seguir la concentración de un analito durante una valoración. La cuantificación volumétrica del ácido acetilsalicílico (AAS), fármaco universalmente usado, comprende tres etapas: 1) normalización de los patrones secundarios, NaOH y H₂SO₄, 2) hidrólisis alcalina de la muestra de AAS y 3) titulación del exceso de NaOH empleado en la hidrólisis. Esta determinación conlleva un periodo de tiempo significativo, y es casi imposible realizarla en una sesión de laboratorio. En este trabajo se aprovecha la facilidad y rapidez de las valoraciones automatizadas, comandadas con el programa creado en nuestro laboratorio específicamente para ello, "Titrate" (ver figura 1). Se propone realizar las valoraciones potenciométricas y conductimétricas automatizadas en un tiempo corto que nos permitirá realizar varias réplicas para informar los resultados con los parámetros de calidad adecuados. Además se utilizan cantidades pequeñas de reactivos y por lo tanto hay una generación menor de residuos.



Figura 1 Sistema microtitulador compuesto de laptop, microdispensador, conductímetro, potenciómetro, interfase y agitador

Se encontró que las titulaciones automatizadas son repetibles siempre y cuando las realice personal entrenado y capacitar personal es fácil. El tiempo empleado en cada valoración es mucho menor al que tomaría realizarlas de manera tradicional. Cada microvaloración automatizada propuesta ocupa un promedio de 15 minutos con 333 puntos; mientras que las manuales, tardan 60 minutos con solo 50 puntos.

El gasto de reactivo titulante también disminuye significativamente con la automatización, 1.0 mL vs 25 mL; por lo tanto la reducción del volumen de los residuos permite su tratamiento y su desecho en la misma sesión práctica. Por otra parte los resultados obtenidos para las réplicas de las valoraciones son estadísticamente semejantes entre sí, por lo que la precisión es buena y la incertidumbre tipo A puede ser muy baja.

Mediante la inspección de los gráficos obtenidos es posible discutir lo que ocurre en cada paso del análisis y concluir respecto a los resultados con base en un mayor número de datos.

EXPOSICIÓN

1ª etapa. Primeramente se prepararon las disoluciones de los patrones secundarios a emplear (H_2SO_4 y NaOH) y se valoraron por triplicado mediante potencimetría y conductimetría. Los volúmenes para cada punto de equivalencia se determinaron por primera derivada, trazo de las rectas tangentes, función de Gran y/o intersección de líneas rectas, lo más adecuado para cada técnica.

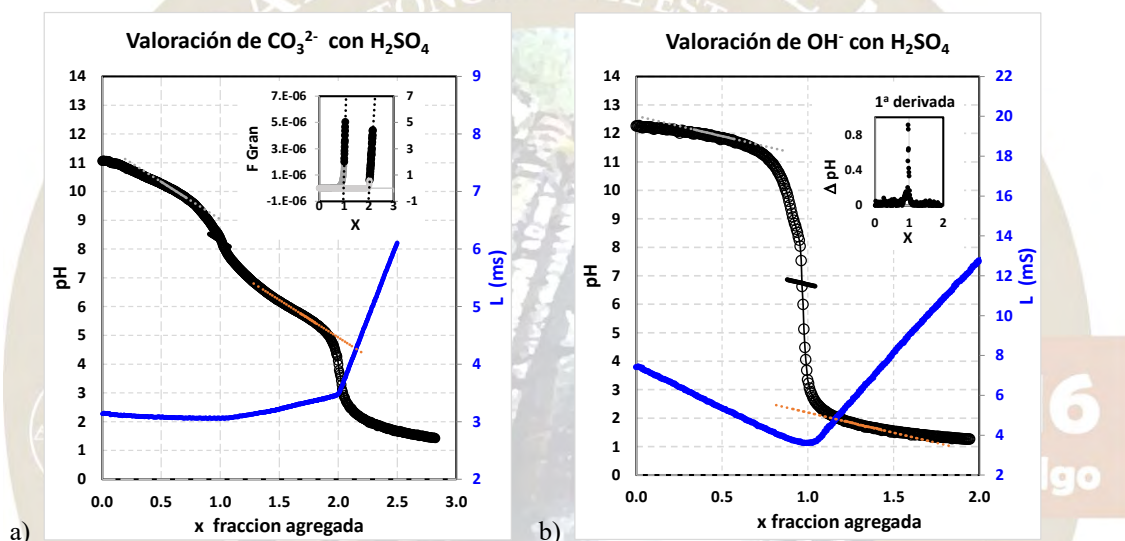


Figura 2 Valoración pHmétrica (negro) y conductimétrica (azul) de las reacciones de sulfúrico con a) carbonato de sodio 0.1007 ± 0.0002 mol/L, b) hidróxido de sodio 0.1 mol/L.

2a etapa. Se realizó la hidrólisis del AAS en las condiciones que recomendaba la FEUM (1962-1998)

Reacción de hidrólisis



3ª etapa Comparación de la valoración de una mezcla artificial de los productos de la hidrólisis con de la disolución hidrolizada. La forma de las curvas de titulación potenciométricas del hidrolizado y de la mezcla artificial es muy semejante, no puede decirse por simple inspección que haya diferencias.

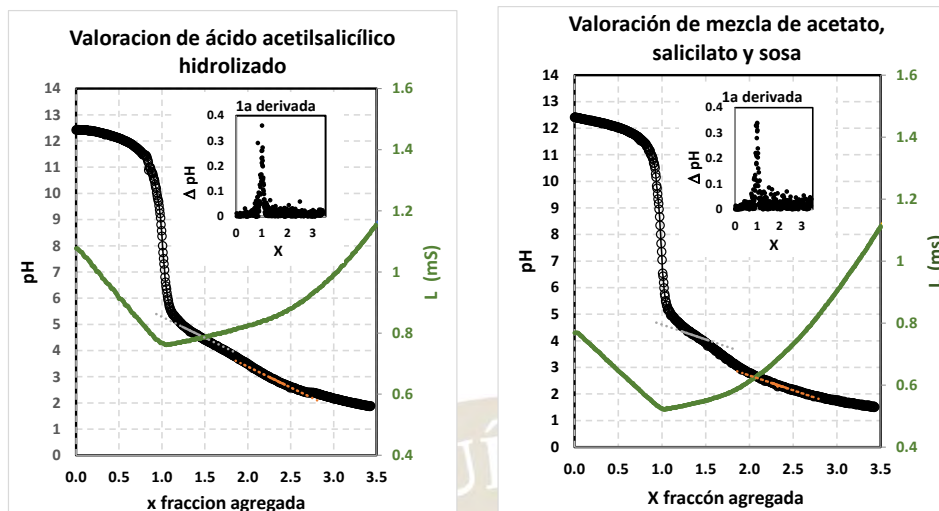


Figura 3 Valoración pHmétrica (negro) y conductimétrica (verde) de las reacciones de sulfúrico con a) 5ml de ácido acetilsalicílico hidrolizado 0.1 mol/L b) de 0.5mmol de acetato de sodio, 0.5mmol de salicilato de sodio y 0.5mmol de hidróxido de sodio.

Se observa que la forma de las curvas de ambas disoluciones es muy semejante. Las curvas de titulación conductimétricas revelan una cierta diferencia debida a la cantidad de cada componente en las disoluciones a valorar. Parece que hubiera más acetato en el hidrolizado, pero se debe a la valoración de éste junto con acetilsalicilato que no se hidrolizó por entero. En la valoración de la mezcla artificial podemos ver la forma de la curva cuando las cantidades de acetato, salicilato y sosa son equimolares.

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Es muy importante controlar muy bien las condiciones de la hidrólisis y la concentración de la disolución de NaOH a fin de que haya repetibilidad y reproducibilidad en esta determinación. Cuando la hidrólisis es incompleta el resultado es erróneo y las curvas conductimétricas nos ayudan a demostrar lo que la Potenciometría no permite ver claramente.

AAS	digerido		
Pto. equiv.	1o	2o	3o
	213.6	486.2	684.5
	212.2	481.6	684.3
	217.4	485.4	684.2
promedio	214.4	484.4	684.3
S (μL)	2.70	2.50	0.15

AAS	Mezcla artificial		
Pto. equiv.	1o	2o	3o
	232.2	445.1	668.2
	233.2	449.3	673.1
	234.1	447.9	669.5
promedio	233.1	447.4	670.2
S (μL)	0.95	2.10	2.50

Como se observa en las tablas la desviación estándar de los volúmenes gastados no rebasa el tamaño de 1 gota (3 μL), lo que hace de éste un método muy preciso.

MATERIALES Y MÉTODOS

Disoluciones. Todos los reactivos (grado analítico) se obtuvieron de Sigma: NaOH, Na₂CO₃, ácido acetilsalicílico, ácido salicílico, acetato de sodio y ácido sulfúrico. De cada valoración automatizada se realizaron 3 o más réplicas, el volumen adicionado total fue variable 1ml-1.5ml. Las alícuotas se midieron con pipetas volumétricas de 2, 3, 5 y 10 ml.

Microtitulador automatizado. En la figura 1 se muestra una foto del sistema titulador. El programa “Titrare” ver 4 controla tanto al dispensador Microlab 600 (Hamilton) como a la interfase de adquisición de señales de 14 bits USB-6009 (National Instruments). El monitoreo de las concentraciones se realizó mediante los potenciómetros digitales (Conductronic pH120 y Jenway 3020) y el conductímetro (Metrohm E518). Con las jeringas (1 o 2.5 ml) se adicionaron 3 μL de titulante cada 2 segundos. El potencial se muestreó cada segundo.

Valoraciones. Se usó un electrodo combinado de vidrio (Corning) y una celda de conductancia (Industrial Instrumentation $k=0.1 \text{ cm}^{-1}$). Las gráficas de las valoraciones se trazaron en tiempo real con el software Titrare. Los datos se exportaron como texto y se analizaron en Excel 2013. Cada valoración se realizó conforme a los protocolos ya establecidos [1].

CONCLUSIONES

Con base en los datos obtenidos se concluye que es posible realizar las valoraciones, tanto potenciométricas como conductimétricas eficientemente y con buena repetibilidad. Los resultados obtenidos por las dos técnicas se complementan para explicar de un modo más visual y completo lo que se observa en la valoración conductimétrica de la mezcla de hidrólisis del AAS con sosa.

Agradecimientos

Se agradece el apoyo de la DGAPA/UNAM, proyecto PE212416

BIBLIOGRAFÍA.

- [1], 374-382 (2008) [2] D.C. Harris. *Análisis Químico Cuantitativo*. Grupo Editorial Iberoamérica 3ª Ed. (1992).
[2] Hamilton Company. *Microlab 600 Basic Manual*. Revision F # 61440-01(2008)
[3] Hamilton Company. *Determining the performance of Hamilton Syringes* (2011)

2016
Pachuca, Hidalgo

51º Congreso Mexicano de Química
35º Congreso Nacional de Educación Química

ARTE, DIDÁCTICA Y EVALUACIÓN: TRES ENFOQUES DE LA EDUCACIÓN QUÍMICA DESDE LA ÓPTICA NORMALISTA.

Autor: Edith Hernández Vázquez.

Ponente: **Edith Hernández Vázquez¹**.

¹Escuela Normal Superior de México. Especialidad en Química Turno matutino.

edithhv_uci@ymail.com

Resumen:

Durante el último grado de la Licenciatura en Educación Secundaria con especialidad en Química los estudiantes normalistas realizan un ensayo que presentan como documento recepcional para titulación. En el presente trabajo se analizan las propuestas de intervención de tres docentes en formación asesorados por la autora, con tres ejes rectores: el arte como estrategia, propuestas didácticas y la evaluación integral, todos ellos tendientes al mejor aprendizaje de la asignatura de Ciencias III con énfasis en química que se cursa en tercero de secundaria.

Introducción.

En la actualidad el tema de educación ha impactado a la sociedad, propiciando que los profesores realicen sus actividades con responsabilidad y compromiso, adecuándose metodológicamente al entorno de los estudiantes, cambiando la visión de la enseñanza, para que deje de ser considerada sólo como la transmisión de saberes dogmáticos, y comience a estructurarse como un conocimiento en construcción y no inalterable.

Hoy los sistemas educativos han cambiado y se ven fuertemente transformados por la absorción de estas ideas, por lo que, hablar de un mejoramiento educativo requiere de análisis crítico sobre las metodologías, estrategias, materiales empleados por los profesores; también es preciso mencionar que, cada día son más los educadores que se cuestionan sobre la forma de evaluar, no sólo el aprendizaje de los estudiantes en el aula de clases, sino los avances que van experimentando éstos en su formación, de manera oportuna y objetiva.

Este trabajo va dirigido a los profesores y estudiantes de diferentes licenciaturas relacionadas con la química, con la finalidad de exponer el trabajo que tres estudiantes normalistas de la Licenciatura en Educación Secundaria con especialidad en Química, asesorados por la autora, presentaron en los Documentos Repcionales (ensayos sobre su práctica docente en secundarias), para su titulación.

Exposición.

El sistema educativo comprende el conjunto de políticas, instituciones, actores y procesos cuya función es conservar, transmitir y renovar las características culturales de una comunidad, sociedad o nación. En la actualidad el proceso de enseñanza-aprendizaje está articulado en el Plan de Estudios 2011, incluido en el Acuerdo Secretarial 592 (DOF, 2011), que rige a toda la educación básica. Para el caso particular de los estudiantes de la Escuela Normal Superior de México es imprescindible conocer los elementos que lo forman y contribuir en el último tramo del nivel básico de la educación.

En el afán de cumplir estas ideas los estudiantes de la Escuela Normal Superior de México, durante el último año de su licenciatura realizan prácticas en diferentes secundarias, dando clases de la especialidad a la que pertenecen y llevando a cabo un proyecto de intervención. En el ciclo escolar que hoy concluye se tuvo la posibilidad de asesorar a tres docentes en formación de la especialidad en Química, quienes presentaron trabajos tendientes a mejorar la forma de enseñanza de esta asignatura en los estudiantes del último año del nivel secundaria. Los ejes de tales proyectos fueron el arte, propuestas didácticas y la forma de evaluación. A continuación se detallan los aspectos más relevantes de cada investigación.

El arte como estrategia didáctica:

Arte y ciencia existen desde el principio de los tiempos, pero mientras la primera estudia la belleza de los sentimientos y el plasmado de los mismos, la ciencia es un conjunto de conocimientos ordenados, una forma

de explorar incógnicas mediante un método sistemático que pone a prueba hipótesis para verificarlas o refutarlas (García, 2012). Tomando en cuenta estas ideas el propósito de la enseñanza de la química a través de las artes no buscó en primera instancia el descubrimiento de pintores, dibujantes o escultores; sino mantener activo al estudiante, que, de manera agradable y guiado por el docente, se exprese artísticamente a través de actividades que tomaran en cuenta formas y elementos fundamentales de la formación artística: Tomando en cuenta la pintura los estudiantes de secundaria realizaron mantas para ilustrar los métodos de separación de mezclas, contribuyeron a plasmar una tabla periódica como mural en el laboratorio y aprendieron a dibujar un “bagadá” para comprender la forma en que se estructuran los modelos atómicos.



Danzando con la ciencia les permitió aprender las características de los elementos que se plasman en la tabla periódica, y con la sinfonía de Newlands comprendieron las aportaciones de este científico a la organización de elementos químicos. Ambas estrategias tuvieron como eje la música, mientras que la construcción de bustos de diferentes científicos consideró a la escultura para explicar las aportaciones de diferentes personajes a la Química, y tanto la elaboración de modelos atómicos como la representación de átomos, iones y moléculas fue dirigida considerando la arquitectura.



Pachuca, Hidalgo

Literatura, música y teatro se conjuntaron para que los estudiantes desarrollaran sketch, canción o poema considerando las aportaciones de Lavoisier en la primera revolución de la química, como es considerada la Ley de la conservación de la materia en el programa para ciencias III que se imparte en tercero de secundaria.



Cada una de las actividades llevadas a cabo por la docente en formación tuvieron gran aceptación por los adolescentes, provocando un conflicto cognitivo por la ruptura de paradigmas en la forma de enseñanza de la mayoría de sus profesores, además les permitió establecer un ambiente de confianza y cambiar su concepción sobre la química y su aprendizaje.

Propuestas didácticas para un aprendizaje significativo:

La enseñanza de la Química en la escuela secundaria ofrece contenidos que en primera instancia son considerados muy alejados de los intereses de los alumnos, además no contemplan el carácter humanístico

ni sus repercusiones sociales en las estrategias didácticas que se emplean frecuentemente, pues no favorecen la participación del estudiante, limitando el desarrollo de sus habilidades.

En consecuencia de lo antes expuesto surge la necesidad de diseñar estrategias innovadoras que conlleven a despertar el interés de los educandos sobre los conocimientos científicos, a través de actividades de enseñanza aprendizaje que Galiano (2015) considera que implican planes de acción que no pueden reducirse a rutinas automatizadas.

A la luz de estas ideas la propuesta de intervención conllevó a la elaboración y ejecución de actividades tendientes a corregir las problemáticas planteadas en torno a la instrucción científico, considerando que *“en las aulas, la ciencia se ha de implicar en fenómenos relevantes y significativos, y la clase ha de garantizar una dinámica que permita pensar, hacer y comunicar de manera coherente, según las ‘reglas de juego’ de la química”* (Izquierdo, 2004, p. 117)

La elaboración de carteles sobre la teoría cinético molecular, un collage titulado “mi vida alrededor de las sustancias”, la representación de moléculas utilizando un código de colores, una línea del tiempo sobre los modelos atómicos realizada con discos de vinilo, adivinanzas, crucigramas y una carta squash (manualidad adaptada a organizador gráfico para plasmar las ideas esenciales de un tema) sobre las propiedades periódicas de los elementos fueron las principales actividades que se llevaron a cabo con los estudiantes de los grupos de práctica, obteniéndose resultados favorables en el aprendizaje de la asignatura.



La evaluación integral como estrategia para el aprendizaje:

Cuando se usan distintas técnicas e instrumentos, así como cuando se usan pautas explícitas para obtener información sistemática, la evaluación tiene un sentido formativo para la recolección de datos, que se deriva de los instrumentos utilizados, permitirá que al final de cada periodo de corte se registre el informe numérico, los niveles de desempeño correspondientes y los apoyos que se sugieran para mejorarlos. Si no se usan las herramientas suficientes para dar acompañamiento al aprendizaje, será difícil conocer los logros de los estudiantes, por ello las técnicas de valoración deben adecuarse a las características de los alumnos y brindar información de su proceso.

No hay un instrumento mejor que otro, su pertinencia está en función de la finalidad que se persigue; es decir, a quién evalúa y qué se quiere saber, por ello es necesario seleccionar cuidadosamente los que permitan lograr la información que se desea.

Para el caso particular de este proyecto se consideraron los lineamientos del acuerdo secretarial 696 (DOF, 2013) en el que se establecen las normas generales para llevar a cabo la valoración de saberes eficientemente. Si bien pudiera parecer que este tema no tiene inmerso el aprendizaje de la química, lo cierto es que desde el enfoque científico en muchas ocasiones no se da la importancia necesaria a esta última etapa de la adquisición de saberes, que permite considerar si los esfuerzos realizados por los docentes o profesores en formación han rendido los frutos que se requieren: el aprendizaje significativo de los conocimientos de química que estipula el programa de la asignatura.

La experiencia obtenida a través del uso de bitácoras de seguimiento de alumnos, una rúbrica de exposición para la “entrevista a un personaje importante en la conformación de la tabla periódica”, una lista de cotejo para realizar un diorama sobre la regla de las diagonales, así como cuestionarios para la autoevaluación, coevaluación y heteroevaluación, permitieron una reflexión sobre la asignación de calificaciones en los estudiantes, con una apertura en la valoración de los saberes adquiridos para un mejor desarrollo de sus competencias.

Conclusiones:

La visión de los futuros profesores de secundaria está cambiando, pues ya no tienen como finalidad realizar sólo un documento que les permita obtener su título de licenciatura; ahora están tratando de estimular en los estudiantes de tercero de secundaria una visión diferente de la asignatura de química, con proyectos de intervención que muestren mayor creatividad, enfocados a desarrollar las competencias para la vida que marcan los programas de educación básica.

El camino es largo pero se están dando los primeros pasos para cambiar la perspectiva de los futuros profesores de secundaria, y mejor aún, en los formadores de esos futuros docentes: los profesores de la Escuela Normal Superior de México.

Bibliografía:

- DOF (2011). Acuerdo 592 por el que se establece la Articulación de la Educación Básica. Diario Oficial de la Federación. Recuperado de http://dof.gob.mx/nota_detalle.php?codigo=5205518 el 5 de abril de 2016.
- DOF (2013) Acuerdo número 696 por el que se establecen normas generales para la evaluación, acreditación, promoción y certificación en la educación básica. Recuperado de http://www.dof.gob.mx/nota_detalle.php?codigo=5314831& el 17 de mayo de 2016.
- Galiano (2014) Estrategias de enseñanza de la química en la formación inicial del profesorado universitario. Revista Educatio Siglo XXI. Vol. 33, Núm. 1. Recuperado de <http://revistas.um.es/educatio/article/view/222571> el 17 de mayo de 2016.
- García, C. (2012) ¿Qué puede aportar el arte a la educación? El arte como estrategia para una educación inclusiva. Arte y sociedad. Revista de Investigación. Recuperado de <http://asri.eumed.net/1/cgm.html> el 13 de mayo de 2016.
- Izquierdo (2004) Un nuevo enfoque de la enseñanza de la química: contextualizar y modelizar. Anales de la Asociación Química Argentina. Recuperado de: http://www.scielo.org.ar/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0365-03752004000200013 el 18 de mayo de 2016.

Pachuca, Hidalgo

51º Congreso Mexicano de Química
35º Congreso Nacional de Educación Química

ESTRATEGIA DIDÁCTICA BASADA EN SITUACIONES REALES PARA LA ENSEÑANZA Y APRENDIZAJE DE GRUPOS FUNCIONALES

Mayra Guadalupe Pérez-Rivero, Adolfo Obaya, Yolanda Marina Vargas-Rodríguez. Departamento de Ciencias Químicas. Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán-Universidad Nacional Autónoma de México, Campo No. 1. Av. 1 de mayo, Sta. María Las Torres, Cuautitlán Izcalli, Estado de México, México. C.P. 54740. mjajyrja@hotmail.com; ymvargas@unam.mx

Resumen

Se presenta el desarrollo, aplicación y verificación de una estrategia didáctica sobre la enseñanza y aprendizaje grupos funcionales, cuyo objetivo es promover una mejor apreciación de la química orgánica, mediante la identificación de nombres y estructuras de 6 grupos funcionales (hidroxilo, carbonilo, carboxilo, éster, amino y amida) y su aplicación con ejemplos reales, utilizando como herramienta didáctica el software SMART Notebook.

Introducción

Los estudiantes en los temas de química orgánica con frecuencia son abrumados por el volumen y complejidad de la información que se espera que aprendan (Knudtson C. A., 2015). En particular, la enseñanza de grupos funcionales para los estudiantes del Nivel Medio Superior y de química de nivel Universitario a menudo se realiza haciendo que los alumnos memoricen los grupos funcionales de una tabla. Con este enfoque tradicional, los estudiantes suelen olvidar lo que han aprendido de memoria poco después del examen y no transmita el material memorizado a otros temas como nomenclatura y reacciones químicas. Este método es frustrante tanto para el profesor y los estudiantes (Byrd & Hildreth, 2001). Es importante mencionar, que la tecnología y la ciencia están en constante renovación gracias a esto el trabajo docente se facilita más, dada la amplia variedad de información y disponibilidad de nuevos recursos tecnológicos, permitiendo transformar nuestras aulas y así favorecer aprendizajes significativos (Talanquer, 2009).

Con el objetivo de mejorar la enseñanza aprendizaje, desarrollando el hábito de la reflexión y el pensamiento científico, se presenta el diseño y la aplicación de una estrategia didáctica basada en el uso de moléculas orgánicas que están presentes en el quehacer cotidiano de los estudiantes (Córdova, 2005) y en problemas científicos reales (Irazoque, 2005), utilizando como herramienta el software SMART Notebook.

Metodología

Se trabajó con 2 grupos de 5° semestre de la Escuela Preparatoria Anexa a la Normal de Cuautitlán Izcalli, Estado de México, que cursan la Asignatura de Química II. En ambos grupos el número de alumnos fue de 51. Uno de ellos se denominó grupo control (GC) y el otro grupo experimental (GE). Al GC se le impartió la clase con gis y pizarrón, con los ejemplos tradicionales y ejercicios clásicos de la literatura.

Para el grupo control se desarrolló una estrategia didáctica de cinco etapas:

1. Análisis científico: Se revisaron los contenidos académicos, resumiendo en la temática siguiente: hidrocarburos, concepto de grupo funcional, formulas estructurales de grupos funcionales, hidroxilo, carbonilo, carboxilo, éster, amino y amida y sus correspondientes grupos funcionales que caracterizan a los alcoholes, cetonas, aldehídos, ácidos carboxílicos, ésteres, aminas y amidas.
2. Análisis didáctico. Se estudiaron las características cognitivas de los estudiantes, esto es, su actitud hacia el tema, hacia la materia y hacia la ciencia, para generar su interés y motivación, dirigiendo estas características al contenido temático, interrelacionándolo con temas de la vida cotidiana como alimentos, medicamentos, biomoléculas y derivados petroquímicos.
3. Estrategias didácticas: Se determinaron los recursos didácticos a utilizar; software chemsketch, software chemspider, computadora, pizarrón interactivo, software SMART Notebook, carta de grupos funcionales y a partir de estas herramientas se diseñaron las estrategias didácticas a utilizar.

4. Actividades interactivas: Para promover en los estudiantes la discusión de conocimientos aprendidos, se diseñaron diferentes actividades con el uso del pizarrón interactivo cuyo objetivo es la identificación de grupos funcionales en moléculas que contienen los alimentos (ácido cítrico), medicamentos (paracetamol y anfetamina), productos comerciales (alcanfor - vick vaporub), etcétera, en la Figura 1 se presenta un ejemplo de la presentación.
5. También, se presentaron problemas como verdaderos problemas: Se formularon problemas en situaciones reales donde el alumno propone soluciones como un profesional de la ciencia (Figura 2)

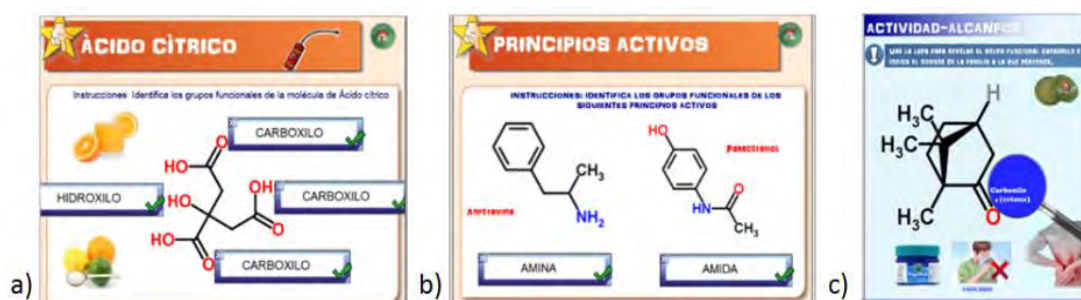


Figura 1. Grupos funcionales de a) ácido cítrico; b) principios activos y c) alcanfor

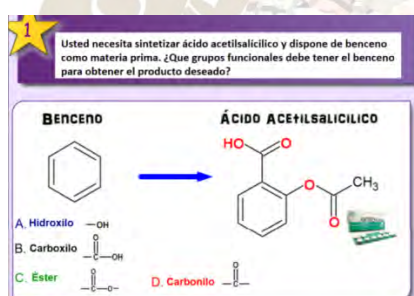


Figura 2. Síntesis de ácido acetilsalicílico

Resultados y discusión

Después de impartir la clase tradicional al GC y de aplicar la estrategia didáctica al GE, se aplicó un cuestionario para evaluar el nivel de comprensión del tema (Tabla 1). En el Grafico 1 se muestran los resultados, se observa que con la enseñanza tradicional la mayoría de los alumnos no comprenden que es un grupo funcional (reactivo 1), la relación de la estructura del grupo funcional con sus propiedades (reactivo 3), la identificación de grupos funcionales (reactivos 9-11) y no resuelven problemas reales (reactivo 12). Después de aplicar la estrategia didáctica al GE, la mayoría de alumnos comprenden el concepto y clasificación de los grupos funcionales (reactivo 1y 2), sin embargo se les dificulta relacionar la estructura del grupo funcional con sus propiedades (reactivo 3) (Akkuzu & Uyulgana, 2016), comprenden la posición de los átomos en los grupos funcionales (reactivos 4-8), aplican los conceptos analizados al identificar los grupos funcionales presentes en moléculas químicas (reactivos 9-12) y resuelven problemas reales (reactivo 12).

2016
Pachuca, Hidalgo

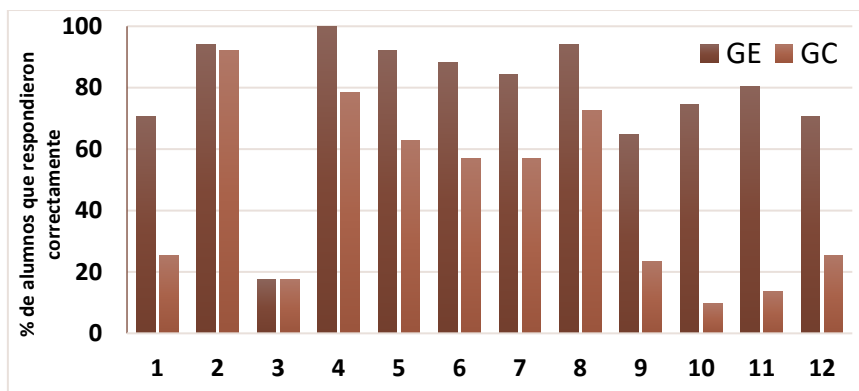


Gráfico 1. Resultados de la evaluación

Tabla 1. Cuestionario de evaluación

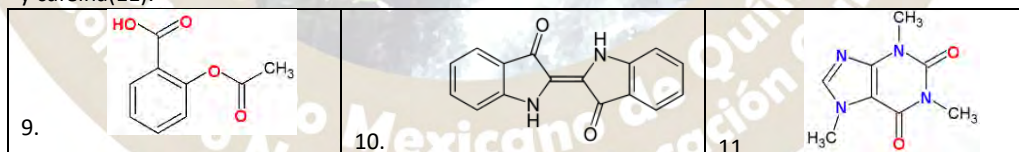
I.- Instrucciones: Contesta correctamente las siguientes preguntas

1. ¿Qué es un grupo funcional?
2. ¿Cuáles son los grupos funcionales?
3. ¿Qué propiedades poseen los compuestos orgánicos de ciertos materiales o productos comerciales que nos permiten darles un uso o aplicación específica?

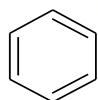
II.- Instrucciones: Coloca dentro de los espacios subrayados la palabra que hace falta para completar los enunciados (éster, amida, cetona, hidroxilo, aminas y aldehídos).

4. Los alcoholes son derivados de los hidrocarburos en los cuales uno o más hidrógenos son sustituidos por el grupo _____.
5. Los _____ y _____ son compuestos orgánicos que contienen el grupo carbonilo en los _____ el grupo carbonilo tiene unido por lo menos un átomo de hidrógeno y en las _____ el grupo carbonilo queda rodeado por átomos de carbono.
6. Los ésteres son compuestos en los cuales el grupo _____ queda rodeado por átomos de carbono.
7. Las amidas son compuestos orgánicos cuyo grupo funcional _____ está unido a átomos de hidrógeno y átomos de carbono.
8. Las _____ son compuestos orgánicos nitrogenados y se constituyen del grupo amino unido a átomos de hidrógeno o átomos de carbono.

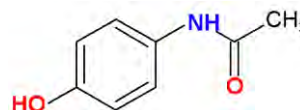
III. Instrucciones: Identifique todos los grupos funcionales (hidroxilo, carbonilo, carboxilo, éster, amino y amida) para cada una de los siguientes compuestos orgánicos (ácido acetilsalicílico (9), índigo (10) y cafeína(11)).



12. Usted necesita sintetizar paracetamol y dispone de benceno como materia prima ¿Qué grupos funcionales debe tener el benceno para obtener el producto deseado?



Benceno



Paracetamol

Conclusiones

Al implementar la estrategia didáctica se favoreció significativamente el proceso de enseñanza y aprendizaje de los “Grupos funcionales” en alumnos de educación media superior. La estrategia didáctica basada en situaciones reales utilizando como herramienta las TICs generó una mayor comprensión ya que

encuentran relación con su entorno y sus intereses, poniendo en acción los conocimientos conceptuales adquiridos en soluciones a problemas reales.

Agradecimientos

Se agradece a Suemi Lima Vargas por la edición de las figuras.

Referencias

Akkuzu, N., & Uyulgana, M. (2016). An epistemological inquiry into organic chemistry education: exploration of undergraduate students' conceptual understanding of functional groups. *Chem. Educ. Res. Pract.*, 17, 36-57.

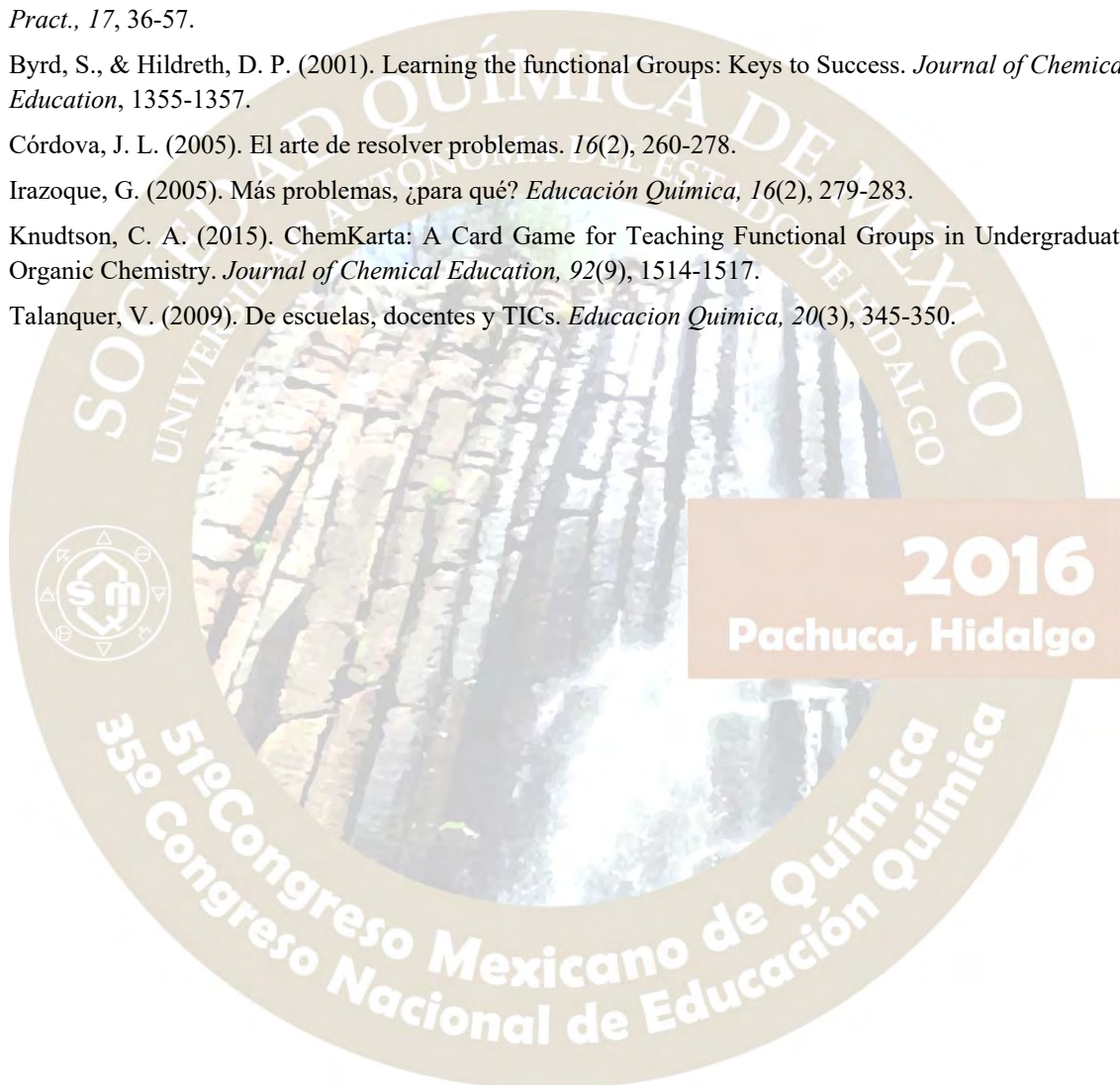
Byrd, S., & Hildreth, D. P. (2001). Learning the functional Groups: Keys to Success. *Journal of Chemical Education*, 1355-1357.

Córdova, J. L. (2005). El arte de resolver problemas. *16(2)*, 260-278.

Irazoque, G. (2005). Más problemas, ¿para qué? *Educación Química*, 16(2), 279-283.

Knudtson, C. A. (2015). ChemKarta: A Card Game for Teaching Functional Groups in Undergraduate Organic Chemistry. *Journal of Chemical Education*, 92(9), 1514-1517.

Talanquer, V. (2009). De escuelas, docentes y TICs. *Educación Química*, 20(3), 345-350.



2016
Pachuca, Hidalgo

ESTRATEGIA DIDÁCTICA PARA LA ENSEÑANZA DE BIOMOLÉCULAS

María Angélica Estrada Trejo¹, Margarita Flores Zepeda¹.

¹ 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: qfbangy@yahoo.com.mx ; margaritafloresz@hotmail.com

Resumen: Ante la necesidad de contribuir a un cambio en la práctica docente que se está realizando en el bachillerato, se elaboró una propuesta didáctica basada, principalmente, en la experimentación para la aplicación y la adquisición del aprendizaje sobre el tema de “Biomoléculas”, por medio de la cual se promueve el trabajo en equipo y el interés por el estudio de la química. Partiendo de que la experimentación de un hecho es mucho más didáctica que su conocimiento a través de la lectura o la explicación verbal.

Introducción: En la actualidad son numerosos los intentos para motivar al alumnado por el interés de la química, uno de ellos implica hacer atractiva la química mediante su acercamiento a situaciones cotidianas. Sin embargo, persiste el problema relacionado al aprendizaje, ello debido a la inadecuada organización por parte del docente al momento de realizar la planeación de clase (Frola, 2011), así como a la carencia de material didáctico apropiado, deficiencias que conllevan a que los estudiantes no logren aprendizajes significativos, sino más bien memorísticos.

Ante ello, se presenta la propuesta de secuencia didáctica aplicada al Modelo Educativo de Transformación Académica (META), este modelo se fundamenta en el constructivismo por medio del desarrollo de competencias, siendo el eje central del conocimiento el alumno, el maestro cumple la función de guía y facilitador del aprendizaje, las actividades se realizan bajo la figura de trabajo colaborativo y autónomo, promoviendo el desarrollo crítico en los alumnos de educación media a través de la combinación dinámica del conocimiento, la comprensión, el desarrollo de habilidades y capacidades (CBT Dr. Alfonso León de Garay, Tequiquiac, 2010).

Diseño de la estrategia didáctica: La secuencia que se diseñó para la enseñanza del tema de Biomoléculas se basa en la metodología de aprendizaje por descubrimiento (Merino, Pino, Meyer, Garrido, & Gallardo, 2015). Se integra por cinco actividades didácticas cuya finalidad es facilitar el trabajo docente al abordar experimentalmente la enseñanza y aprendizaje de la temática de referencia, siendo éstas:

- 1) Juego de dómimo de fórmulas de grupos funcionales que sirve como respaldo para reforzar el aprendizaje;
- 2) Cuadro comparativo de muestras de alimentos, con la finalidad de enseñarlo a pensar;
- 3) Tabla de predicciones, que favorece la comprensión, el desarrollo del pensamiento (indispensable en el aprendizaje de la química);
- 4) Tabla de resultados para promover el adecuado manejo de datos, así como la reflexión y el análisis de los mismos y
- 5) Uso de reactivos, en la parte experimental, corresponde a una sustancia o mezcla que está presente en su vida cotidiana, permitiéndole interactuar con su realidad.

Éstas cinco actividades didácticas constituyeron la adaptación que se realizó al modelo didáctico diseñado en el Departamento de Ingeniería y Ciencias Químicas de la Universidad Iberoamericana (Cervantes y colaboradores, 2008) que dio como resultado el diseño de una Guía de aprendizaje para el alumno, misma que se constituyó en el material didáctico-pedagógico propuesto como parte fundamental de la secuencia “El aprendizaje de los grupos funcionales presentes en las biomoléculas”.

La guía de aprendizaje contiene:

- Información teórica, permite al alumno relacionar el tema estudiado con conocimientos propios de su realidad;
- Parte experimental, resultados y su análisis, esta sección de la guía tiene la finalidad de que alguno de los reactivos o materiales que utiliza el alumno corresponda a una sustancia que esté presente en su vida cotidiana, permitiéndole interactuar con su realidad;
- Informe de los resultados y su análisis, busca disminuir el trabajo práctico y aumentar las actividades orientadas a la reflexión y a la exploración durante la clase de laboratorio;
- Discusión grupal de los resultados y su análisis, pretende acentuar la parte interpretativa en la construcción del conocimiento.

Se enmarcan a continuación las actividades consideradas en la secuencia “El aprendizaje de los grupos funcionales presentes en las biomoléculas” atendiendo sus tres fases.

FASE DE APERTURA	
ACTIVIDAD 1 Presentación <i>Propósito:</i> contextualizar a los alumnos sobre las competencias a desarrollar, así como los objetivos de éstas y el tema de la práctica Tiempo: 10 minutos	<u><i>TÉCNICA:</i></u> Expositiva <u><i>MATERIAL:</i></u> <u><i>RECOMENDACIONES:</i></u>
ACTIVIDAD 2 Formación de equipos <i>Propósito:</i> Conformación de equipos de trabajo propiciando la convivencia y el trabajo cooperativo entre los integrantes del grupo. Tiempo: 10 minutos	<u><i>TÉCNICA:</i></u> Dinámica Grupal <u><i>MATERIAL:</i></u> Hojas de Colores <u><i>RECOMENDACIONES:</i></u>
ACTIVIDAD 3 Juego de dominio de grupos funcionales <i>Propósito:</i> Explorar los conocimientos previos de los alumnos por medio de una actividad lúdica para que identifiquen los grupos funcionales presentes: lípido, proteína y carbohidrato Tiempo: 30 minutos	<u><i>TÉCNICA:</i></u> Actividad Lúdica <u><i>MATERIAL:</i></u> Domino de grupos funcionales <u><i>RECOMENDACIONES:</i></u> Agilizar el tiempo.
FASE DE DESARROLLO	
ACTIVIDAD 4 <i>Lectura de artículo de divulgación científica “las dietas”</i> <i>Propósito:</i> Fomentar el hábito de la lectura en el alumno para la resolución del problema planteado. Tiempo: 10 minutos	<u><i>TÉCNICA:</i></u> Lectura de comprensión. <u><i>MATERIAL:</i></u> Cuaderno, Artículo impreso y Marcatextos. <u><i>RECOMENDACIONES:</i></u>
ACTIVIDAD 5 Guía de aprendizaje (explicación docente) <i>Propósito:</i> Leer y explicar en grupo en qué consiste la situación didáctica, así como aclarar dudas para uso y llenado de la guía. Tiempo: 50 minutos	<u><i>TÉCNICA:</i></u> <i>Elaboración de un mapa mental</i> <u><i>MATERIAL:</i></u> <i>Cuaderno, artículo impreso y marcatextos.</i> <u><i>RECOMENDACIONES:</i></u>

<p>ACTIVIDAD 6 Guía de aprendizaje (solución del alumno) <i>Propósito:</i> Resolución de la situación didáctica, donde los alumnos resolverán el problema planteado (por observación directa identificarán y clasificarán las sustancias problema, también lo harán basándose en los resultados experimentales); llenarán la tabla de resultados y darán solución a las preguntas de la guía de aprendizaje. Tiempo: 50 minutos</p>	<p><u><i>TÉCNICA:</i></u> Trabajo en equipo <u><i>MATERIAL:</i></u> Muestras problema, Ficha de nomenclatura con fórmulas de grupos funcionales y Guía de aprendizaje <u><i>RECOMENDACIONES:</i></u> Agilizar tiempo.</p>
FASE DE CIERRE	
<p>ACTIVIDAD 7 Exposición sobre grupos funcionales <i>Propósito:</i> Responder preguntas sobre la guía de aprendizaje; analizar en grupo los resultados y explicar las estructuras de las muestras problema y su relación con las propiedades físicas y químicas de los carbohidratos, lípidos y proteínas. Tiempo: 20 minutos</p>	<p><u><i>TÉCNICA:</i></u> Expositiva y participativa por parte de los alumnos. <u><i>MATERIAL:</i></u> Pizarrón y marcadores. <u><i>RECOMENDACIONES:</i></u></p>
<p>ACTIVIDAD 8 Conclusiones y resolución de dudas <i>Propósito:</i> Por medio en una lluvia de ideas se retroalimentara y resolverán las dudas sobre el tema estudiado. Tiempo: 20 minutos</p>	<p><u><i>TÉCNICA:</i></u> Expositiva y lluvia de ideas. <u><i>MATERIAL:</i></u> Pizarrón y marcadores. <u><i>RECOMENDACIONES:</i></u></p>
<p>ACTIVIDAD 9 Elaboración y socialización del reporte (actividad extra clase) <i>Propósito:</i> Elaboración del reporte de la práctica de laboratorio (tarea), en clase se propiciará una discusión grupal para su socialización</p>	<p><u><i>TÉCNICA:</i></u> Expositiva y lluvia de ideas. <u><i>MATERIAL:</i></u> Pizarrón y marcadores. <u><i>RECOMENDACIONES:</i></u></p>
<p>ACTIVIDAD 10 <i>Evaluación</i> <i>Propósito:</i> Valorar la pertinencia del uso de la de la secuencia “El aprendizaje de los grupos funcionales presentes en las biomoléculas”. Tiempo: Durante todo el proceso de la aplicación secuencia: tres horas y media y aplicación de examen escrito (30 minutos)</p>	<p><u><i>TÉCNICA:</i></u> Participativa y colaborativa. <u><i>MATERIAL:</i></u> Instrumentos de evaluación: Lista de Cotejo para valorar los contenidos procedimentales. Lista de Cotejo para valorar los contenidos actitudinales y Examen para evaluar la parte conceptual.</p>

Metodología: La secuencia se aplicó al grupo muestra conformado por 309 alumnos del Bachillerato Tecnológico Dr. Alfonso León de Garay (46.7% de hombres y 53.3% mujeres, su edad osciló entre 14 y 18 años) que cursan el 2do. grado de las carreras de Técnico Laboratorista Químico, Técnico en Contabilidad y Técnico en Informática.

Resultados: El empleo de la secuencia favoreció a que el docente se involucrara en los tres procesos de enseñanza y aprendizaje en los que se base el modelo META, es decir, aplicar las competencias docentes en su práctica diaria, promover la creación de ambientes de aprendizaje (apropiadas al enfoque de competencias), y favorecer el trabajo colaborativo y la resolución de problemas. En la evaluación de contenidos conceptuales (examen escrito), se halló que el aprendizaje fue menor en los estudiantes de la carrera de Laboratorista Químico (64%) contrario al esperado, debido en parte al desinterés y al exceso de confianza que mostraron los alumnos, así como también a que los estudiantes de las carreras de

Contabilidad (83%) e Informática (73%) ya habían desarrollado previamente los procesos básicos del pensamiento (comparación, relación, clasificación, ordenamiento, análisis y síntesis) por ser acordes con las habilidades y aptitudes que deben de alcanzar en su formación.

En los contenidos procedimentales valorados, los estudiantes de la carrera de Laboratorista Químico lograron un mejor desarrollo, ya que el 92% cumplieron satisfactoriamente los criterios establecidos sobre los procedimientos y medidas de seguridad a seguir, cumpliendo de esta manera la competencia genérica: *Desarrolla innovaciones y propone soluciones a problemas a partir de métodos establecidos*. Con relación a los contenidos actitudinales, nuevamente los alumnos de la carrera de Técnico Laboratorista Químico obtuvieron mayor porcentaje en el cumplimiento (95%), seguidos de los estudiantes de Contabilidad (82%) e Informática (79%), lo cual reitera la concepción de que los alumnos de la carrera de laboratorista aplican estas habilidades en su dinámica de trabajo en el laboratorio; empleando y desarrollando con esto la competencia genérica: *Participa y colabora de manera efectiva en equipos diversos*, y la competencia disciplinar: *Aplica normas de seguridad en el manejo de sustancias, instrumentos y equipo en la realización de actividades de su vida cotidiana*.

Conclusiones: Los beneficios obtenidos se relacionan con favorecer el interés de los alumnos por aprender, también agilizó el aprendizaje del tema sobre biomoléculas y facilitó la aplicación de las competencias docentes por parte de los profesores relacionada a *planificar los procesos de enseñanza y aprendizaje atendiendo al enfoque por competencias*, lo cual implica las cualidades individuales de carácter ético, académico, profesional y social que debe reunir el docente de educación media para contribuir a conformar una planta académica de calidad.

Permitió al alumno desarrollar las competencias genéricas: *Desarrolla innovaciones y propone soluciones a problemas a partir de métodos establecidos* y *Participa y colabora de manera efectiva en equipos diversos*. Además de las competencias disciplinares: *Hace explícitas las nociones científicas que sustentan los procesos para la solución de problemas cotidianos*; y *Aplica normas de seguridad en el manejo de sustancias, instrumentos y equipo en la realización de actividades de su vida cotidiana*. Cumpliéndose con lo que se pretende alcancen los estudiantes de bachillerato en este ciclo de formación. Finalmente, la evaluación de los aprendizajes logrados por los estudiantes, a partir de esta estrategia resulta más completa que en el modelo tradicional; ya que considera el conocimiento conceptual alcanzado y la forma en que se alcanza, es decir, los procedimientos y actitudes desarrollados por los alumnos durante la estrategia de aprendizaje propuesta.

Referencias:

1. Campos Avendaño, M. (s.f.). *Material didáctico y su influencia en el rendimiento escolar durante el proceso enseñanza aprendizaje de la lectoescritura*. 1887. México, D. F.: UPN
2. Centro de Bachillerato Tecnológico Dr. Alfonso León de Garay. (2015). *Diagnóstico Socioeconómico 2015-2016*. Tequixquiác, Edo de México.
3. Cervantes Nemer, B., Loredo Enriquez, J., Doria Serrano, M., & Fregoso Infante, A. (2008). *La experiencia al implementar un modelo didáctico en la enseñanza de la química en el laboratorio*. *Educación Química*, 96-107.
4. Elizalde, M. (2010). Aprendizaje por descubrimiento y su eficacia en la Biotecnología (versión electrónica). *Revista de Investigación*, 271-290.
5. Izquierdo, M. (2003). *Epistemological foundations of school science*. *Ciencia y Educación*, 27-43.
6. Frola R., P. (2010). *Competencias docentes para la evaluación. Diseño de reactivos para evaluar el aprendizaje*. México, D. F.: Trillas.
7. Frola R., P. (2011). *Maestros competentes a través de la Planeación y la evaluación*. México, D. F.: Trillas.
8. González Alderete, J. (2010). *Plan de Estudios de Bachillerato Tecnológico*. Obtenido de <http://cbttequixquiác.edu.mx/library/Plan%20de%20Estudios%20B%20Tecnologico.doc>
9. Merino, C., Pino, S., Meyer, E., Garrido, J., & Gallardo, F. (2015). *Realidad aumentada para el diseño de secuencias*. *Educación Química*, 94-99.
10. Rodríguez Ebrard, L. (2009). La planeación de clase: Una habilidad docente que requiere de un marco teórico. *Odiseo. Revista electrónica de pedagogía*, 1-13.

LA EVALUACIÓN FORMATIVA Y SUMATIVA DE LA BITÁCORA EN EL LABORATORIO UNIFICADO DE FISIQUÍMICA.

¹Ramos Mejía Aurora y ²Palacios Alquisira Joaquín.

^{1,2}Facultad de Química, Departamento de Físicoquímica, UNAM. ¹ armeji@unam.mx, ² polylab1@unam.mx

RESUMEN

En este trabajo se presentan y discuten los resultados de la evaluación de la bitácora como producto terminal en el Laboratorio Unificado de Físicoquímica en ambientes de Aprendizaje Basado en Problemas. Empleamos el estudio de un caso en un grupo de estudiantes de la carrera de Ingeniería Química. La evaluación se realizó a través de una tabla con especificaciones que, por su formato, permite utilizarla como una herramienta de evaluación formativa y sumativa. Los objetivos de aprendizaje revisados contemplan el desarrollo de habilidades de buenas prácticas de documentación.

Introducción

La evaluación de los trabajos prácticos en el laboratorio de química es un proceso a veces complicado y nebuloso, pues tradicionalmente se ha hecho de forma sumativa, que da un gran peso a los resultados cuantitativos y positivos de lo que los alumnos obtienen y reportan en sus informes de práctica. Aunque parece que todos los científicos están de acuerdo en la importancia de llevar una planeación y ejecución documentada de investigación, y un buen registro de datos, en los laboratorios tradicionales de enseñanza experimental, la evaluación de la bitácora tiene muy baja ponderación de lo que se considera para la evaluación general. Esto es debido a la orientación de objetivos de aprendizaje de bajo nivel cognitivo prevaleciente en ese tipo de enseñanza experimental, que está enfocada a comprobar conceptos, y no aporta en la formación del pensamiento científico.

Sin embargo, para un enfoque didáctico en donde lo que interesa es desarrollar habilidades de alto nivel cognitivo, como es el caso del Laboratorio Unificado de Físicoquímica (LUF), el buen manejo de la bitácora es fundamental. Este es un curso experimental que se ofrece en la Facultad de Química de la UNAM para las carreras de Química (7° semestre) e Ingeniería Química (6° semestre), mediante la aproximación de Aprendizaje Basado en Problemas (ABP). En otro trabajo se puede revisar la forma en que este curso está diseñado (Ramos y Palacios, 2007). El LUF no tiene manual de prácticas experimentales ni pide informes en forma del reporte tradicional. En su lugar, el profesor propone inicialmente un problema auténtico y de interés actual, por lo que hay una motivación intrínseca para el aprendizaje. El objetivo de aprendizaje del LUF es que los alumnos adquieran habilidades científicas para resolver problemas, usando modelos y argumentando de acuerdo a las estructuras sustantivas y sintácticas de la Físicoquímica, es decir, que aprendan a pensar como lo hacen los físicoquímicos. Entre otras cosas, se espera que aprendan a trabajar en equipo de forma colaborativa, que puedan construir afirmaciones científicas, y que sepan justificar dichas afirmaciones cuando presentan sus resultados frente a una comunidad de pares. La evaluación se hace a través del trabajo cotidiano mediante una lista de cotejo, revisando todas las actividades involucradas en la resolución del problema. La acreditación del curso también supone la entrega de productos finales, como son: 1) Reportes de investigación en forma de artículo; 2) Posters científicos; 3) Presentación de trabajo de investigación en forma de seminarios; 4) Entrega de manuales de operación rápida de equipos utilizados; 5) Entrega de bitácora de equipo; 6) Autoevaluaciones y evaluación de pares. Los productos finales son resultados concretos que aportan evidencias para la evaluación de diferentes elementos planteados en los objetivos de aprendizaje. En un contexto constructivista son a la vez formativos y sumativos, ya que sirven para retroalimentar al estudiante y para su acreditación. Pasar el curso supone un avance en el desarrollo de habilidades cognitivas desde el nivel más bajo -que es el de completamente dirigido por el profesor, hasta llegar al nivel de autodirección y autoevaluación. La auténtica evaluación busca saber qué es lo que el alumno aprende, y cómo lo integra en su vida cotidiana resolviendo problemas o tomando decisiones (Chamizo, 1996).

En la bitácora se registran las actividades que los alumnos realizan en grupos colaborativos o de manera individual, por tanto es un documento vivo y rico que contiene una muestra precisa de los avances en el

conocimiento que los alumnos logran construir a lo largo del semestre. El objetivo final de llevar una bitácora es que pueda ser comprendida por los pares con un nivel de conocimiento similar y que ellos puedan repetir los experimentos escritos y presumiblemente obtener los mismos resultados (Kanare, 1985).

La bitácora es un instrumento que requiere del desarrollo de habilidades específicas, que llamaremos buenas prácticas de documentación, y que se pueden traducir en actos de selección, síntesis y estandarización. En este producto terminal es visible el desarrollo del proyecto experimental realizado en el laboratorio de fisicoquímica, y se requiere que los alumnos conozcan sus características desde el principio del curso para que puedan llevarlo a cabo con éxito. Para dicho propósito, se diseñó una tabla con las especificaciones de diez puntos básicos que se siguen en la resolución del problema, y que deben registrarse en la bitácora. La misma tabla sirve como herramienta de evaluación formativa y sumativa. No es por sí misma una rúbrica porque la descripción de los niveles de desempeño no se hace a priori, sino que se construye a lo largo del curso a través de la dialéctica establecida entre los alumnos y el profesor en relación con lo que se anota en la bitácora y lo que se considera una buena práctica en ese punto específico. Se aprovecha la oportunidad para enseñar en contexto y puntualizar, por ejemplo: las políticas en la retención de información por quien otorga fondos de financiamiento en un proyecto industrial; a qué colección pertenece; para qué y cómo se selecciona la información; el modo de manejarla y almacenarla de tal manera que sea fácil recuperarla por el periodo de tiempo que las agencias regulatorias determinan; cómo y quién la analiza; cómo se conserva y qué políticas determinan su destrucción; y finalmente, cómo se comparte. También se pueden señalar las implicaciones de realizar una documentación pobre o mal hecha en una investigación, por ejemplo en casos muy publicitados de mala praxis científica, o bien, en la gran cantidad de tiempo que se puede perder (Frugoli et al, 2010). En este trabajo se presentan y discuten los resultados de la evaluación que por medio de la bitácora se hizo a un grupo de estudiantes de LUF de la carrera de Ingeniería Química. El proceso se analiza y discute como un estudio de caso, refiriéndose a los logros y deficiencias observadas durante el proceso de construcción de las competencias.

Metodología aplicada para la recolección de datos.

El estudio de caso se aplicó a un grupo de 16 alumnos del curso del LUF, de la carrera de Ingeniería Química, organizados en cuatro equipos de trabajo con cuatro integrantes cada uno. Se presentó a los alumnos las características que debía cumplir la bitácora desde el principio del curso. Cada equipo registró sus actividades en dicha bitácora con las características establecidas. Se evaluaron las bitácoras en tres fechas previas a la evaluación final. De las 16 semanas del curso, se escogieron la 5, la 10 y la 15, para evaluar los avances parciales de las actividades de proyecto, regresándolas a los equipos con los comentarios y recomendaciones pertinentes. La bitácora, como producto final, se recogió en la última sesión. En este trabajo se presentan y discuten los resultados de la evaluación final.

Se empleó la Tabla 1 como herramienta para la evaluación. En esta tabla se establecen cuatro niveles de desempeño que son: apenas suficiente, regular, bueno y excelente. Cada uno de los cuales debe estar sustentado por un amplio comentario de parte del profesor evaluador. En esta misma tabla se establecen los rubros considerados en la evaluación, como se muestran en la primera columna: preguntas de investigación e información que las satisface; presentación física; fecha y lugar; objetivo por sesión; identificación de variables; metodología experimental; resultados; interpretación; bibliografía; conclusiones.

Discusión de resultados.

Se seleccionó al azar la bitácora de uno de los equipos de trabajo, los Borregos Catiónicos (BC), para mostrar y discutir cómo se aplicó la metodología propuesta y cuáles son las principales observaciones empleadas para asignar la calificación final. Para dar un ejemplo de cómo se utiliza la tabla 1 para la evaluación de la bitácora consideremos el primer rubro, relativo a las preguntas de investigación formuladas y la información que presentaron los BC. A este rubro le asignamos la calificación de Excelente, debido a que fue debidamente establecida la pregunta de trabajo y la variable de control, esto es, el problema planteado fue determinar la eficiencia relativa de un detergente comercial con respecto a otro considerado como de alta eficiencia (HE), tomando como variable de control el cambio en la tensión superficial debida

al empleo de estos detergentes. La identificación del problema, y especialmente de la variable de control, fue lograda por el equipo de trabajo después de varias sesiones mediante una discusión profunda entre ellos, y siempre monitoreada por la profesora.

Al final de la quinta semana del semestre se evaluó por primera vez el trabajo experimental realizado a través de la presentación de la bitácora. Pudimos constatar que habían logrado hasta ese momento presentar un documento limpio, ordenado, con redacción clara y precisa, que cumplió con todos los criterios establecidos anteriormente para este rubro. Por lo tanto le asignamos un nivel de excelencia.

Con relación a la redacción inicial para cada una de las sesiones de trabajo, los BC registraron fecha de realización de sus trabajos, más no el lugar. Por lo tanto consideramos que en este caso su nivel de desempeño fue bueno. Pensamos que ellos dan por sentado que todo el trabajo se realizó en el laboratorio 4EF del edificio A de la Facultad de Química. En la retroalimentación que recibió este grupo se le marcó la importancia de establecer siempre el lugar donde se desempeñaron las actividades. Se les dieron también ejemplos anecdóticos en donde se puede ver claramente que la ausencia de información relativa al lugar elimina la posibilidad de explicar científicamente algunos resultados que pueden modificarse por la presión atmosférica, o el contenido de humedad relativa en el medio. Experimentos realizados al nivel del mar dan valores diferentes a aquellos efectuados en la Ciudad Universitaria de la Ciudad de México.

Con respecto al objetivo que el equipo BC marcó para cada una de las sesiones, este siempre fue claro. Por ejemplo, establecían la concentración de tensoactivo para evaluar su efectividad. En este caso midieron la turbidez de la emulsión limpiadora, y también el cambio correspondiente a la tensión superficial. Es importante recalcar que a pesar de que a los estudiantes les costó mucho trabajo llegar a establecer objetivos que relacionaran directamente la variable independiente con las variables dependientes, esto se logró por medio de la discusión entre ellos y la guía de su profesora, y lo alcanzaron con alto nivel de claridad. Así que les asignamos la calificación de excelente. De esta misma manera, cada uno de los rubros de la tabla 1 se abordó haciendo un comentario lo suficientemente explícito en el nivel de desempeño conseguido. Como el equipo BC tuvo desempeños que fueron de buenos a excelentes, con una mayor incidencia en excelentes, se les asignó una calificación de 10 en la bitácora como producto final.

Conclusiones.

Consideramos que el uso de la bitácora como evidencia del trabajo realizado y del logro en el desarrollo de competencias resultó exitoso para este caso. Pudimos evidenciar el avance en las habilidades que abarcan las buenas prácticas de documentación, por ejemplo en la formulación de preguntas relevantes para la investigación, la implementación de técnicas analíticas, la identificación de las variables de control y respuesta, o la correcta interpretación de los resultados considerando los modelos aplicables para llegar a la respuesta o solución.

Cada uno de los puntos señalados en la Tabla 1 corresponde a los rubros considerados como fundamentales para llegar a una evaluación objetiva, transparente, con especificaciones precisas del logro alcanzado, que sirven para retroalimentar a los alumnos (evaluación formativa) y conducirlos con éxito a resolver el problema, y que pueden ser traducidas en resultados cuantitativos cuando se les asigna una escala numérica (evaluación sumativa).

Tabla 1. Rubros que se registran en la bitácora y niveles de desempeño que se pueden lograr. El profesor evaluador escribe un amplio comentario en el nivel obtenido con los criterios que se cumplieron, los que no, y lo que se necesita para mejorar.

RUBROS	APENAS SUFICIENTE	REGULAR	BUENO	EXCELENTE
Preguntas de investigación. Información.				
Presentación física. Limpieza, orden.				
Fecha y lugar				

Objetivo por sesión				
Identificación de variables experimentales				
Metodología experimental de sesión				
Resultados				
Interpretación y discusión de resultados				
Bibliografía reportada en orden de uso				
Conclusiones con respecto a las hipótesis				

Bibliografía.

Chamizo (1996). Evaluación de los aprendizajes en química. *Educación Química*. 7[2], 86-89.

Frugoli J., Etgen A. & Kuhar M. (2010). Developing and Communicating Responsible Data Management Policies to Trainees and Colleagues. *Sci Eng Ethics*. 16, 753-762

Kanare, Howard M (1985). Writing the Laboratory Notebook. Washington D.C.: American Chemical Society. Consultado el 14 de junio del 2016 de <http://www.chem.tamu.edu/rgroup/dunbar/Writing%20a%20Laboratory%20Notebook-1.pdf>

Ramos A. y Palacios J. (2007). Elementos del aprendizaje experimental basado en un problema para la enseñanza superior en Fisicoquímica. *Educación Química*. XVIII [3], 214-221.

2016
Pachuca, Hidalgo

51° Congreso Mexicano de Química
35° Congreso Nacional de Educación Química

OPTIMIZACIÓN DE EXPERIMENTOS EN QUÍMICA ORGÁNICA. MÁXIMA EFICIENCIA MÍNIMO IMPACTO AMBIENTAL: HIDRÓLISIS DE NITRILOS.

Elvira Santos Santos¹, Eva Florencia Lejarazo Gómez², Sara Suárez Torres³. Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México. Laboratorio 223 de posgrado, Planta Baja Edificio B, Facultad de Química, Circuito Escolar, Ciudad Universitaria, 04510. elvirass@unam.com

1.-elvirass@unam.com; 2.-evaflejag@gmail.com; 3.-mistisuarez@gmail.com

RESUMEN

En este trabajo se aplicó la misma metodología para obtener ácido benzoico, utilizando diferentes condiciones de reacción para la hidrólisis de benzonitrilo, utilizando catálisis básicas. Utilizando como variables independientes, la concentración de base y la proporción de agua-etanol, -PEG-200 como disolventes, manteniendo constante el calentamiento térmico y el tiempo de reacción. La hidrólisis de los nitrilos es una reacción muy estudiada⁴⁻¹⁴, seleccionamos la hidrólisis alcalina, utilizando NaOH-Etanol-agua-PEG a reflujo.

Introducción.

En trabajos anteriores hemos logrado la introducción de los diagramas ecológicos con la idea de identificar en qué paso de los procesos se generan residuos peligrosos, posteriormente hemos adaptado e implementado los métodos de tratamiento adecuados para cada residuo generado y proceder a la disposición indicada para cada caso. Hemos dado importancia al trabajo individual y a la integración de los resultados individuales a través del trabajo en equipo de los estudiantes. Se han estudiado los efectos de cambios de las estructuras sobre la reactividad de las sustancias, utilizamos los fundamentos de la química combinatoria específicamente la síntesis en paralelo para lograr lo anterior y hemos iniciado el estudio no sistemático del efecto de algunas variables independientes sobre la eficiencia de algunos procesos químicos en los experimentos de las químicas orgánicas experimentales I, II, III y IV. Dada la importancia actual del impacto de los productos químicos en el ambiente (aire, agua, suelo, salud, etc.) en la actualidad es indispensable que los egresados de la licenciatura en química puedan determinar con exactitud el riesgo de los productos y residuos químicos en la salud y en el ambiente. En la gestión ambiental integral de los productos y residuos químicos se pueden establecer las siguientes etapas en orden de dificultad: 1) Disposición, 2) Tratamiento, 3) Reciclaje (reuso y recuperación) y finalmente 4) Reducción desde el origen (buenas prácticas de producción, cambio de producto, sustitución de reactivos y modificación tecnológica). Por lo antes expuesto consideramos que nos queda por aplicar en la enseñanza experimental, con alta prioridad la reducción desde el origen, considerando que una estrategia adecuada para lograrlo es la optimización de los procesos químicos (experimentos realizados en las diferentes asignaturas) para el logro de la mayor eficiencia posible del experimento y así lograr la tan anhelada generación cero de residuos (sólidos, líquidos o gaseosos) transitando al mismo tiempo a la realización de la Química Verde (a través del logro de uno o más de los diez principios en que se basa la misma). Consideramos que esta etapa lograremos un alto impacto en la formación de egresados de la Licenciatura en Química con un alto sentido de responsabilidad personal y social como lo exige esta actividad en la actualidad. En este trabajo se aplicó la misma metodología para obtener ácido benzoico, utilizando diferentes condiciones de reacción para la hidrólisis de benzonitrilo, utilizando catálisis básicas. Utilizando como variables independientes, la concentración de base y la proporción de agua-etanol, -PEG-200 como disolventes, manteniendo constante el calentamiento térmico y el tiempo de reacción. La hidrólisis de los nitrilos es una reacción muy estudiada⁴⁻¹⁴, seleccionamos la hidrólisis alcalina, utilizando NaOH-Etanol-agua-PEG a reflujo.

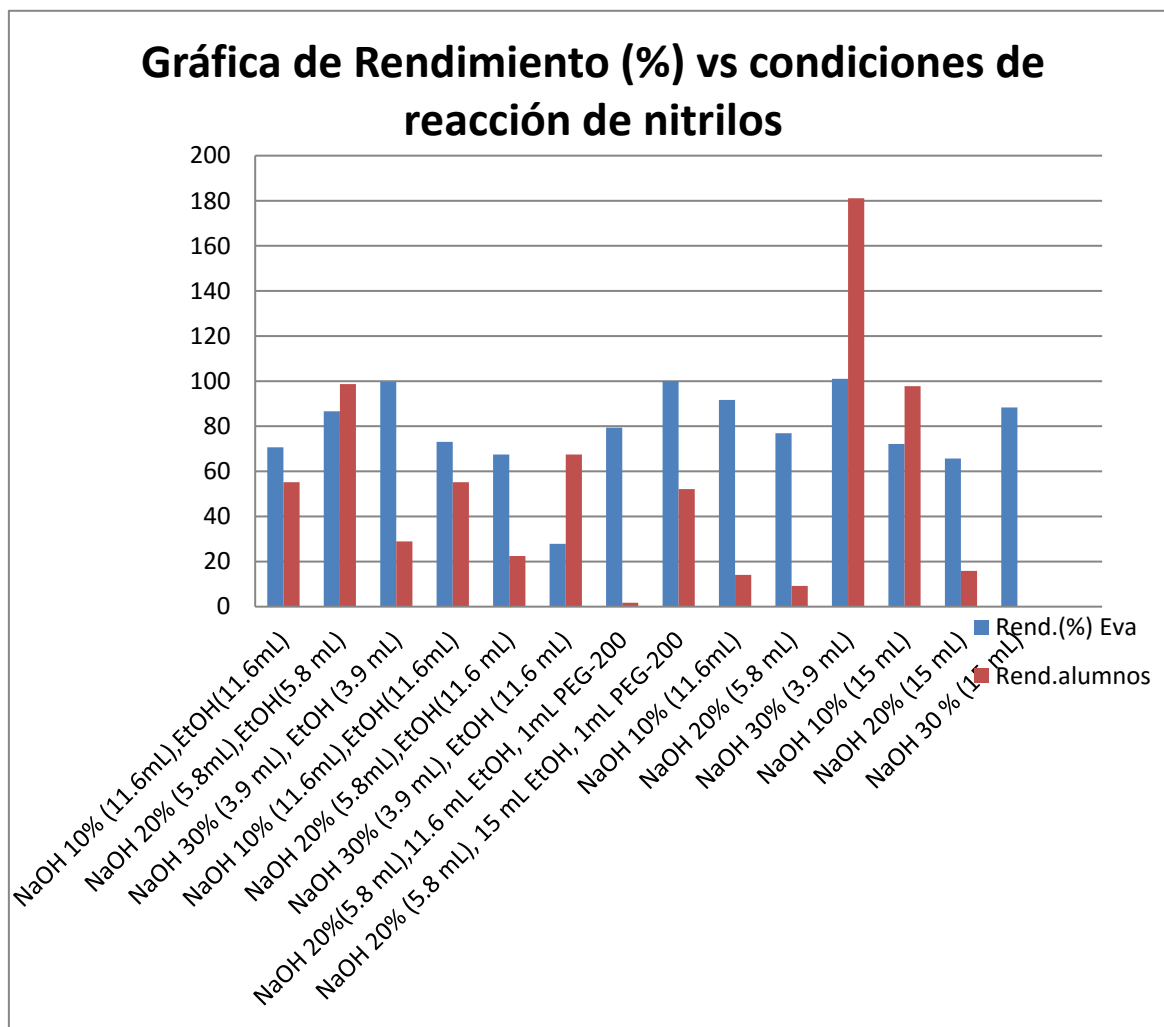
Exposición:

Objetivo general: Realizar la reacción de hidrólisis de benzonitrilo a diferentes condiciones para concluir cual sería la más efectiva. ; **Objetivos:** Efectuar de manera efectiva la reacción con las condiciones dadas, para aportar datos para el objetivo grupal y poder concluir. Cuales condiciones son las mejores.; **Objetivos específicos:** Obtener el ácido benzoico por hidrólisis del benzonitrilo, utilizando escalas micro y semimicro,

determinando la eficacia de cada reacción mediante cromatografía de gases.; y diferentes proporciones de etanol-agua.; Hidrolizar el benzonitrilo utilizando diferentes concentraciones de NaOH (10 o 20 o 30%) calentado a reflujo, utilizando como disolvente etanol. Hidrolizar el benzonitrilo utilizando diferentes concentraciones de NaOH (10 o 20 o 30%) , calentado a reflujo con energía térmica. Hidrolizar el benzonitrilo utilizando NaOH al 20% en presencia de polietilenglicol 200, con etanol-agua-polietilenglicol, por calentamiento térmico a la temperatura de reflujo

Discusión de Resultados

1. Se hidrolizo el benzonitrilo, utilizando hidróxido de sodio al 10, 20 y 30% de concentración, dichas hidrólisis se efectuaron calentando a reflujo durante 1 hora, con etanol y sin etanol a continuación se muestran los resultados obtenidos.



Gráfica No.1

Hidrólisis de Benzonitrilos

Nota: Adicionar grasa a todas las juntas del material, ya que estas pueden quedar adheridas por la NaOH

Procedimiento secuencial*

1.-En un matraz bola de 50 ml con junta esmerilada coloque 0.11 mL de benzonitrilo, adicione los mL asignados de NaOH al 10 o 20 o 30% mediante un embudo de adición simple ** (ver plan de trabajo), agregue la cantidad de etanol que le corresponda (ver plan de trabajo), y si es su caso la cantidad de PEG 200, una barra magnética, agite vigorosamente y

2.- Adapte un refrigerante en posición de reflujo, caliente utilizando una parrilla, a reflujo por 1 hora.; 3.- Enfríe la mezcla de reacción a temperatura ambiente.;4.- Coloque la mezcla de reacción en un baño hielo-

agua y acidule agregando primero 1 mL de ácido clorhídrico concentrado y luego **gota a gota** hasta $\text{pH}=7.0^*$, verter la mezcla de reacción en un matraz aforado de 25 mL., lavando 3 veces el matraz de reacción con N-N-dimetilformamida, 1 mL cada vez. Etiquete el matraz con su clave y condiciones utilizadas. Coloque el tapón en la boca del matraz aforado y no lo **afore**. **Efectuar una cromatografía en capa fina de la mezcla de reacción neutra, utilizando como referencia el benzonitrilo.** **Nota:** le puede aparecer un precipitado blanco, probablemente NaCl, haga caso omiso del mismo y entréguelo a las profesoras para la determinación cuantitativa, mediante cromatografía de gases del ácido benzoico formado.; *Muy fácilmente se puede pasar a pH inferiores a 7.0.;** Si la NaOH llega a estar en contacto con la junta esmerilada, se corre el riesgo de soldar la junta del matraz con la junta del refrigerante, perdiendo el material y lo más grave perdiendo la reacción que se le asignó

Conclusiones

- ✓ Se llevó a cabo la hidrólisis básica de benzonitrilo para obtener ácido benzoico.
- ✓ La hidrólisis de benzonitrilo se efectuó con NaOH al 10, 20 y 30% (Ver tabla 1 y gráfica 1)
- ✓ De los resultados experimentales se concluye que la reacción de hidrólisis de benzonitrilo, mediante una reacción $\text{S}_{\text{N}}\text{Ar}-\text{E}_{\text{I}}$ la concentración de NaOH es importante, de los resultados experimentales, se observa que el NaOH al 30 en agua y al 20% con PEG se obtiene los mejores rendimientos (100%).
- ✓ Se concluye que la proporción de disolventes etanol-agua, influye en el rendimiento de la reacción de hidrólisis de benzonitrilo.
- ✓ La cantidad de disolvente influye en la reacción, a menor cantidad de etanol, se obtiene mayor rendimiento.
- ✓ Con los resultados obtenidos, tenemos información suficiente para realizar un diseño factorial 2^n de experimentos.
- ✓ Estos experimentos se realizaron con alumnos de Química Orgánica IV, de la licenciatura de Q. Orgánica IV (2016-I y 2016-II), a quienes deseamos agradecer su entusiasmo y entera participación.

Bibliografía

1. Barbry D; Pasquiler C; Faven C. *Synth. Commun.*, 25(19), 3007-3013, **1995**.
2. Asymmetric epoxidation of trans-Methylstyrene and 1-phenylcyclohexene using a D-fructose-derived ketone: (R, R)-trans- α -Methylstyrene oxide and (R,R)-1-Phenylcyclohexene oxide. Melsaac J. E; Ball, R. E; Behrman E. J. *Org. Chem.*, 20 (36), 3048, **1971**.
3. Esterification of stearic acid by isomeric forms of butanol in a microwave oven under homogeneous and heterogeneous reaction conditions Chemat F; Poux M; Berlan J. J. *Chem. Soc. Perkin Trans. (2)*, 2597, **1994**.
4. Vaughn, H.L.; Robbins, M.D. *J. Org. Chem.* 1975, 40, 1187-1189. <http://dx.doi.org/10.1021/jo00896a050>.
5. Chemat, F. *Tetrahedron Lett.* 2000, 41, 3855-3857. [http://dx.doi.org/10.1016/S0040-4039\(00\)00507-4](http://dx.doi.org/10.1016/S0040-4039(00)00507-4)
6. Kim, E.S.; Lee, H.S.; Kim, J.N. *Tetrahedron Lett.* 2010, 51, 1589-1591. <http://dx.doi.org/10.1016/j.tetlet.2010.01.063>
7. Kim, E.S.; Kim, H.S.; Kim, J.N. *Tetrahedron Lett.* 2009, 50, 2973-2975. <http://dx.doi.org/10.1016/j.tetlet.2009.04.007>
8. Ma, X-Y; He, Y.; Hu, Y-L; Lu, M. *Tetrahedron Lett.* 2012, 53, 449-452.
9. Verma, P.K.; Sharma, U.; Bala, M.; Kumar, N.; Singh, B. *RSC Adv.* 2013, 3, 895-899. <http://dx.doi.org/10.1039/C2RA22868H>.
10. Kakeya, H.; Sakai, N.; Sugai, T.; Ohta, H. *Tetrahedron Lett.* 1991, 32, 1343-1346. [http://dx.doi.org/10.1016/S0040-4039\(00\)79663-8](http://dx.doi.org/10.1016/S0040-4039(00)79663-8).
11. Wilgus, C.P.; Downing, S.; Molitor, E.; Bains, S.; Pagni, R.M.; Kabalka, G.W. *Tetrahedron Lett.* 1995, 36, 3469-3472. [http://dx.doi.org/10.1016/0040-4039\(95\)00528-K](http://dx.doi.org/10.1016/0040-4039(95)00528-K)
12. Ames, D. E.; Islip, P.J. *J. Chem. Soc.* 1961, 351-356 and 1963, 4363-4368
13. Confalone, P.N.; Pizzolato, G.; Uskokovic, M.R. *J. Org. Chem.* 1977, 42, 1630-1633. <http://dx.doi.org/10.1021/jo00429a034>.
14. Gassman, P.G.; Hodgson, P.K.G.; Balchunis, R.J. *J. Am. Chem. Soc.* 1976, 98, 1275-1276. <http://dx.doi.org/10.1021/ja00421a046>.
15. Lappin G. R. Influence of Derivatization of the Hydroxy Groups in 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-2-phenylbut-1-ene on Estradiol Receptor Affinity and Mammary Tumor Inhibiting Properties.; *J. Am. Chem. Soc.* (73), 3966 **1949**.
16. March J. *Advanced Organic Chemistry: Reactions, Mechanisms, and Structure*, 2nd Ed, McGraw-Hill, Intern, Stud. Ed. 1977, p. 809

EVALUACIÓN DE LA VERDOSIDAD DE LA SÍNTESIS DEL COMPLEJO COBRE-DIMETILSULFÓXIDO

a Escala Micro Empleando la Métrica Estrella Verde

Guillermo Garzón G.¹, Rosemary Ochoa B.¹, Luis Alfredo López L.¹ ggarzon@usc.edu.co

¹-Facultad de Ciencias Básicas, Programa de Química, Universidad Santiago de Cali, Cali, Colombia.

Se usó la métrica gráfica Estrella Verde para estudiar la verdosidad de la reacción de síntesis del complejo cobre-dimetilsulfóxido mediante la evaluación del cumplimiento de cada uno de los 12 principios de la química verde. Cambios realizados en el solvente y la temperatura permitieron mejorar el Índice de Área de Estrella Verde. La metodología seguida permite al estudiante identificar los riesgos para la salud y el ambiente, como también conocer el nivel de peligrosidad de los compuestos utilizados, lo cual genera una conciencia sobre las precauciones y controles que se deben tener durante el desarrollo de un experimento químico.

Introducción.

Los objetivos básicos de la Química Verde se fundamentan en los 12 principios formulados por Anastas y Warner (Anastas, 2000). Una estrategia efectiva para alcanzar la transformación de la química a química verde entre los estudiantes de química, consiste en el uso de procedimientos de laboratorio más verdes, especialmente en experimentos de síntesis.

Se ha usado la métrica gráfica conocida como Estrella Verde, EV, (Ribeiro, 2014, Duarte, 2015) para evaluar la verdosidad de reacciones de síntesis mediante la evaluación del cumplimiento de cada uno de los 12 principios.

En los experimentos de laboratorio que se usan para enseñanza, en la evaluación de la química verde mediante la estrella verde, se consideran únicamente 10 principios, debido a que los principios P4 y P10 se incluyen solo para la preparación de nuevos productos

Metodología

1. Preparación del caso de estudio. El protocolo de la síntesis del complejo propuesto es como sigue (Szafran-1999): Se colocan 150 mg de cloruro de cobre (II) en un beaker de 5 mL equipado con una barra magnética de agitación. Se agrega 1 mL de etanol absoluto y se agita hasta que se disuelva todo el cloruro de cobre (II). Se agregan lentamente 250 μ L de DMSO. La reacción exotérmica inmediata produce un precipitado verde claro. Se agita la mezcla hasta que se homogenice. Se recolecte el producto filtrándolo al vacío. Se lavan los cristales del producto con dos porciones de 250 μ L de etanol frío. Se seca el material sobre papel de filtro.
2. Se revisó el experimento desde el punto de vista de los 12 Principios de la Química Verde haciendo un inventario de todas las sustancias involucradas, anotando la información sobre riesgos a la salud humana, el medio ambiente y accidentes químicos potenciales, como también sobre renovabilidad y descomposición en productos de degradación inocuos.
3. Se construyó la estrella verde (gráfica tipo radar en Excel), asignando un valor de 1 a 3, según el cumplimiento de cada principio (3 para el máximo cumplimiento y 1 para el mínimo). Luego se calculó el índice de área de estrella verde, IAEV, definido como la relación área de la estrella verde/área de la estrella verde de máxima verdosidad, expresada como porcentaje.
4. Se modificó el protocolo original cambiando el solvente y la temperatura. Para estos cambios introducidos se construyó nuevamente la estrella verde y se calculó IAEV.

Resultados y Discusión

Mediante el uso de los símbolos indicativos del Sistema Globalmente Armonizado de Clasificación y Etiquetado de productos Químicos, GHS, (Ribeiro 2014) y las fichas de seguridad, se consiguió

información para los compuestos utilizados en la reacción. Se asignó la puntuación de 1-3 para los riesgos de salud, ambiente y seguridad; siguiendo los criterios definidos para cada principio se construyó la Tabla 1.

Tabla 1 Puntajes asignados a los principios para construir la estrella verde

Principio de la Química Verde	Criterio	Puntajes asignados
P1-Prevención	Residuos implica un riesgo moderado para la salud humana y el medio ambiente (al menos una sustancia)	2
P2- Economía Atómica	Reacciones sin exceso de reactivos ($\leq 10\%$) y sin la formación de subproductos	3
P3-Síntesis química con menos riesgos	Substancias involucradas con peligro moderado para la salud humana y el medio ambiente	2
P5-Solventes y sustancias auxiliares más seguros	Disolventes o / y sustancias auxiliares se utilizan con peligro moderado para la salud humana y el medio ambiente.	2
P6 – Planificar para lograr la eficiencia energética	Temperatura y presión ambientes	3
P7-Uso de materias primas renovables	Ninguna de las materias primas / materias primas son renovables, el agua no se considera	1
P8 – Reducción de derivatización	No se utilizan derivatizaciones u operaciones similares	3
P9- Uso de catalizadores	Los catalizadores no se utilizan	3
P10-Planificación de la degradación	Todas las sustancias implicadas no degradables pueden ser tratadas para hacerlas degradables a productos inocuos	2
P12-Química más segura para prevenir accidentes	Las sustancias utilizadas con gran peligro para causar accidentes químicos (teniendo en cuenta la salud y los riesgos físicos)	1

Los valores de la Tabla 1 se muestran en el Gráfico 1 que corresponde a la métrica Estrella Verde. En este gráfico (empleando etanol como solvente) P6 tiene un valor de 3 y P12 un valor de 1 (alto riesgo de accidente por inflamabilidad); el valor calculado IAEV es de 60.00.

En el gráfico 2 (empleando agua como solvente y calentando por encima de 20°C) P6 tiene un valor de 2 y P12 un valor de 3. El nuevo valor de IAEV es de 65.00. Se ha logrado un mejoramiento de IAEV en un 5%. Al realizar un cambio en el protocolo los riesgos de accidentalidad bajaron alcanzando una puntuación de 3 en P12, pero se obtuvo una reducción en la eficiencia energética lográndose una puntuación de 2 en P6.

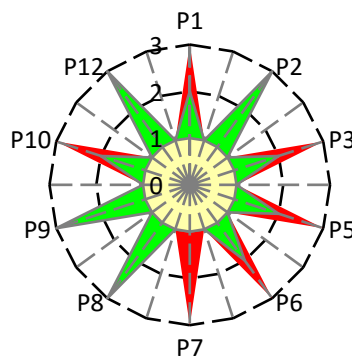
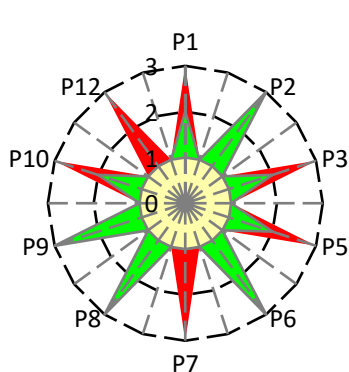


Gráfico 1. EV de la síntesis Cu-DMSO. IAEV =60.00- IAEV=65.00 Gráfico 2. EV de la síntesis modificada.

Conclusiones

La métrica estrella verde es muy útil para evaluar la verdosidad de una reacción química permitiendo una comparación fácil con un simple análisis visual de los gráficos obtenidos para cada alternativa experimental usada y puede ser fácilmente expresada por un número entre 1 y 100 (IAEV).

La metodología propuesta en este trabajo y los resultados obtenidos permiten al estudiante familiarizarse con los principios de la química verde y evaluarlos, identificar los riesgos para la salud y ambientales, como también el nivel de peligrosidad ante un potencial accidente, lo cual genera una conciencia sobre las precauciones y controles que se deben tener en cuenta durante el desarrollo de un experimento químico.

Bibliografía

- Anastas, P.T.;Heine,L. G.;Williamson, T.C. *Green Chemical Syntheses and Processes*; American Chemical Society: Washington , DC. **2000**
- Broun, B.; Charney,R.;Clarens, A.;Farrugia,J.;Hitchens,C. *J.Chem. Educ.*, **2006**, 83, 1126-1129.
- Duarte, R, C.C.;Ribeiro,M.G.; Machado, A.A.S. *Using Green Star Metrics to Optimize the Greeness of Literature Protocols for Syntheses*. *J. Chem. Ed.* **2015**, 92, 1024-1034.
- Kirchhoff, M.M. *Promoting Sustainability through Green Chemistry*. *Resour. Conserv. Recycl.***2005**,44, 237-243.
- Lancaster, M. *Green Chemistry-An introductory Text*; The Royal Society of Chemistry: Cambridge, **2002**.
- 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.
- Szafran Zvi; Pike Ronald; Singh Mono. *Microscale Inorganic Chemistry* . John Wiley & Sons, Inc, **1999**.

USO DE TECNOLOGÍAS DE INFORMACIÓN Y COMUNICACIÓN EN LA ENSEÑANZA DE CURSOS DE FÍSICOQUÍMICA: COMBINANDO MODALIDADES DE ENSEÑANZA TRADICIONAL A DISTANCIA Y AULA INVERTIDA

Tomás Eduardo Chávez Miyauchi¹, Luis Romeo Guillén Palacio^{1*} y Sara Betsabé Morales Luna¹

¹Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad La Salle México. Benjamín Franklin 47 Col. Condesa, Del. Cuauhtémoc, México D.F. CP 06140

*Teléfono +52 5552789500 ext 2300 correo tomas.chavez85@gmail.com

En este trabajo reportamos la aplicación de Tecnologías de Información y Comunicación (TIC) en la enseñanza de cursos del área de Físicoquímica (Fenómenos de Superficie y Cinética Química) con modalidad tradicional a distancia y de aula invertida. La evaluación de la experiencia fue favorable en términos de aprovechamiento y versatilidad del curso, sin descuidar la parte humana de la docencia, dando oportunidad a nuevas experiencias y colaboraciones. En nuestro conocimiento es la primera experiencia en México en un curso semestral en esta modalidad en carreras de Química.

1. Introducción

La implementación de programas educativos virtuales (PEV) ha ganado interés por parte de la mayoría de las instituciones educativas a nivel mundial durante los últimos años. No solamente por la disponibilidad de nuevas tecnologías de información y comunicación (TIC), y por estar a la vanguardia, sino por las ventajas en términos de colaboración y versatilidad que se ofrece a los estudiantes. Mediante programas educativos a distancia, los estudiantes pueden ser capaces de recibir instrucción de profesores en instituciones en cualquier parte del mundo, además que pueden generarse colaboraciones en investigación y en docencia sin limitar las fronteras. La práctica puede parecer una opción a la instrucción tradicional, sin embargo, existen comentarios en contra de la misma en los que se asume que la experiencia educativa se deshumaniza, sin mencionar que los docentes no contamos con una preparación extensa en realizar este tipo de prácticas. Por ejemplo, el profesor Richard Zare de la Universidad de Stanford¹ comenta: “*La eficiencia que brindan las herramientas computacionales a la enseñanza es una cosa maravillosa, pero no ilumina los ojos de los estudiantes*”. Muy al contrario de criticar la enseñanza virtual, el profesor concluye en que hay que buscar combinar ambos tipos de enseñanza para potencializar las experiencias de aprendizaje.

En las carreras de Química y en especial en los programas de Ingeniería Química ha existido un rechazo a esta práctica y generalmente se ha enfocado a asignaturas de corte teórico, administrativas o basadas en herramientas computacionales. La idea de introducir las TIC en la enseñanza tradicional en la Universidad La Salle México (ULSA) se encuentra alineada con los Programas Institucionales Transversales de Innovación Educativa y de Internacionalización los cuales se encuentran expresados en el Plan de Desarrollo Institucional a 2018² de la ULSA, y de los cuales el Sr. Rector, Dr. Enrique A. González Álvarez, *fcc.*, menciona en su Cuarto Informe Anual³. Asimismo, el Plan de Estudios 2015 de la carrera de Ingeniería Química de la Facultad de Ciencias Químicas de la ULSA, propone la opción materias electivas, las cuales se pretende no sean exclusivas de la misma, sino que podrán ser cursadas en otras facultades o incluso en otras instituciones. En base a estos planes y debido a que el profesor de las asignaturas de Físicoquímica (Fenómenos de Superficie y Cinética Química) se encontraba realizando una estancia de investigación fuera del país y contaba con el tiempo y la disposición para llevar a cabo la experiencia, se decidió implementar dichos cursos en modalidad virtual.

La aplicación de dicha modalidad a cursos de la línea curricular de Físicoquímica, implica un reto mayor debido a la abstracción de conceptos de los cursos aunados al desarrollo matemático. Una última motivación a la experiencia fue que dichos cursos corresponden a los semestres avanzados de la carrera, en los cuales se asume que los alumnos cuentan con una madurez adecuada que les permita, en caso de que dicha experiencia no fuera del todo exitosa, sobrellevar de la mejor manera el aprendizaje de los conceptos necesarios para asignaturas futuras y su desarrollo profesional.

2. **Práctica Docente.** Los cursos se llevaron a cabo en una modalidad híbrida, combinando “enseñanza tradicional a distancia” y “aula invertida” en materias de Físicoquímica de sexto y séptimo semestre. En cuanto al sistema tradicional a distancia; se programaron sesiones sincrónicas utilizando las instalaciones del “Centro Internacional de Educación a Distancia” de la ULSA y se ocupó el software “Saba Meeting” para la transmisión de diapositivas, video y audio en tiempo real. A la par de las sesiones presenciales, los alumnos pudieron autorregular su aprendizaje al estilo del “aula invertida” mediante el uso de una plataforma Moodle, la cual contenía la información y los apuntes del curso, videos, lecturas relacionadas, ejercicios tipo y el cual fue el medio principal de comunicación entre ambas partes, tanto para resolución de dudas como para la evaluación.

El profesor asignado recibió la capacitación adecuada al igual que el profesor de apoyo quien solamente fungió como moderador durante las sesiones de clase. En la Figura 1, pueden apreciarse imágenes del frente del aula así como de la pantalla del programa utilizado.

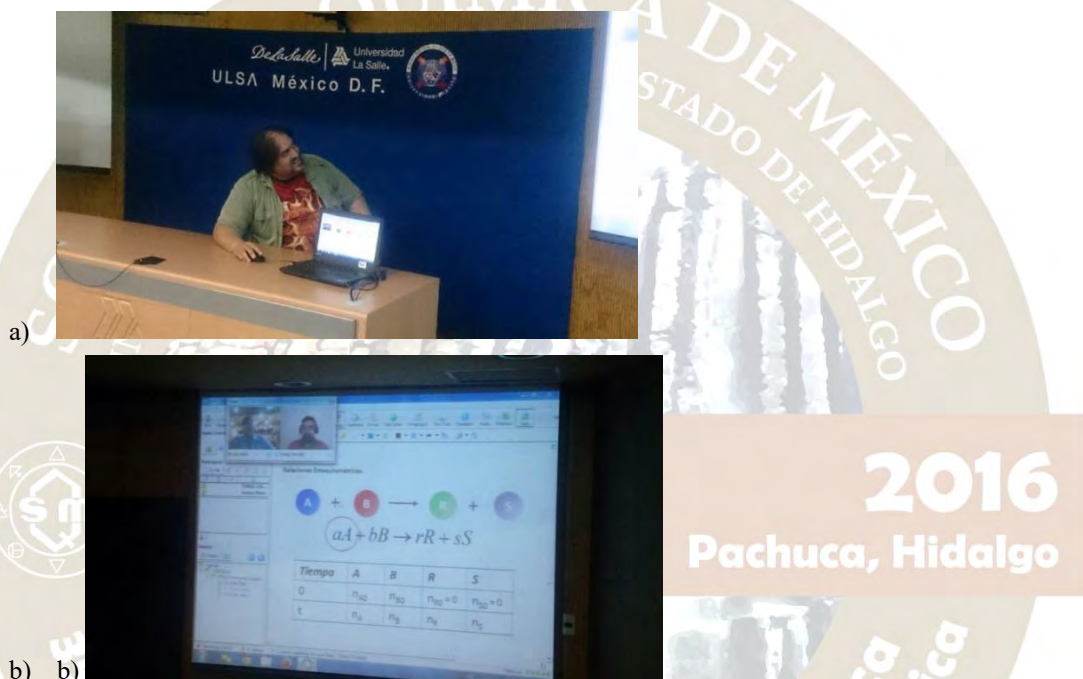


Figura 1. a) Frente de la sala utilizada, la cual cuenta con dos pantallas de transmisión y b) pantalla del programa utilizado para la transmisión del curso

Las sesiones presenciales, en su mayoría se llevaron a cabo mediante exposición del docente. El material constaba de presentaciones de Power Point y de sesiones intercalando videos descargados de YouTube con temática del curso. A los estudiantes se les dio toda la libertad de elaborar sus preguntas en cualquier momento a lo largo de las sesiones. Las preguntas fueron respondidas por el profesor al mismo tiempo que se iban generando las dudas y los ejercicios se realizaron mediante el uso de un pizarrón electrónico. El moderador se encargaba únicamente de brindar la palabra a los actores. Para los alumnos, el trabajo a casa consistía en el desarrollo de ecuaciones de casos determinados, para los cuales se tomaron ejemplos previamente vistos en clase, así como de una serie de ejercicios tipo, los cuales se guiaron y resolvieron durante las sesiones en el aula. Se realizaron seminarios en cada curso: en la primera experiencia (Cinética Química, otoño 2015) los alumnos expusieron ante el profesor trabajos relacionados con la temática del curso. Esta actividad se mejoró para la segunda experiencia (Fenómenos de Superficie, primavera 2016), en la cual se organizó un simposio en el que alumnos realizaron exposiciones de artículos de divulgación científica de manera virtual con el maestro de la materia, quien invitó a participar a investigadores expertos del área fisicoquímica, los cuales presenciaron el evento en modalidad a distancia. Los alumnos efectuaron sus presentaciones en lengua extranjera (inglés) e intercambiaron ideas y comentarios con los expertos quienes también ofrecieron sus comentarios y consejos a los alumnos para su desarrollo profesional. Los cursos fueron evaluados de manera tradicional con exámenes presenciales en aula como a casa. Los

documentos de apoyo así como las calificaciones se integraron en un espacio electrónico a través de la plataforma Moodle, así como brindar con oportunidad la retroalimentación de las calificaciones obtenidas a cada uno de los alumnos que participaron en el curso.

- Evaluación de la práctica docente.** La actividad académica obtuvo retroalimentación mediante la “Evaluación Docente Institucional” en la cual el profesor recibió calificaciones promedio de 9/10 por parte de los alumnos y autoridades inmediatas. Al final del curso, los alumnos comentaron que su apreciación del curso fue mejor de lo esperado y que implicó un reto el enfrentarse a la discusión de temas relacionados al curso con expertos de la materia. La evaluación resultó similar a la obtenida en ocasiones previas donde se llevó a cabo el curso mediante enseñanza tradicional. Los lineamientos de evaluación utilizados se habían aplicado en tres semestres previos y las calificaciones, así como el índice de reprobación fueron muy similares. En la Figura 2 puede apreciarse un histograma con las calificaciones obtenidas por los estudiantes en ambas asignaturas. De acuerdo a los profesores de asignaturas posteriores los alumnos cuentan con los conocimientos suficientes requeridos a partir de los cursos y cuentan con mejor entendimiento de conceptos abstractos y desenvolvimiento en clase.

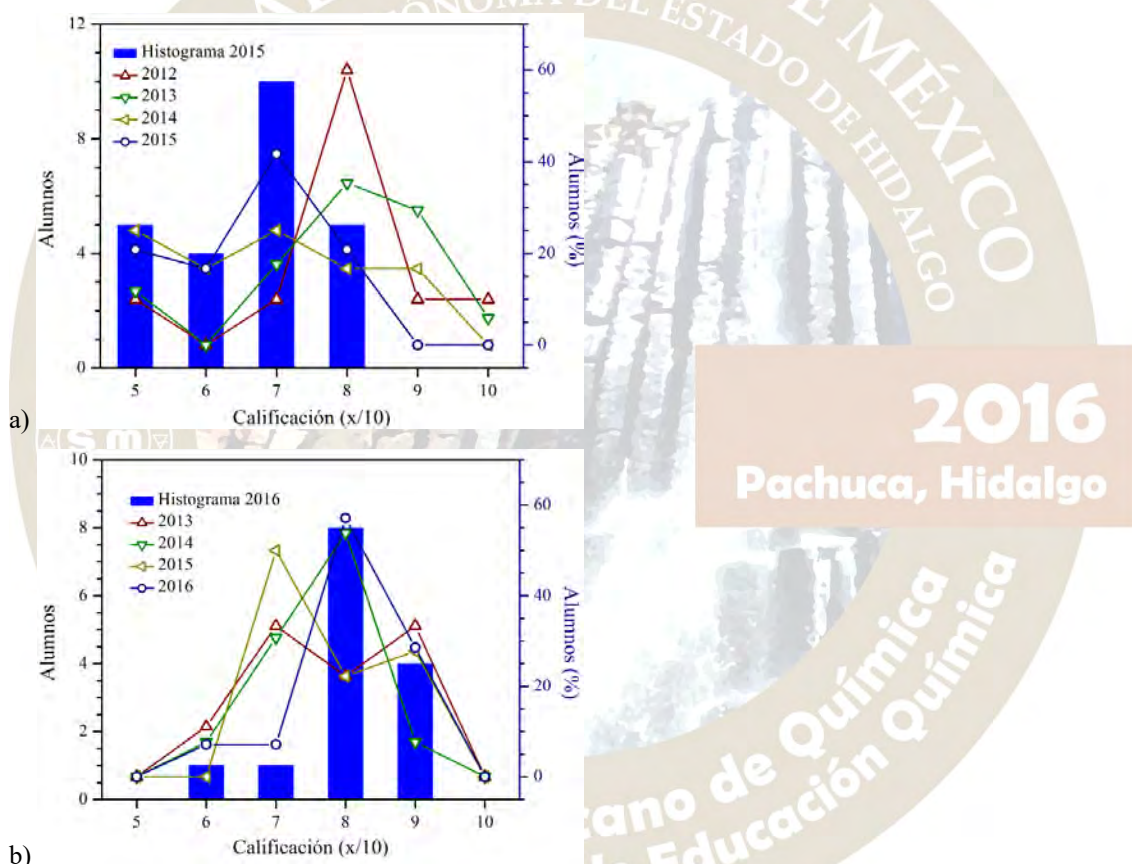


Figura 2. Histograma de calificaciones y comparación con porcentaje de alumnos en las asignaturas a) Cinética Química y b) Fenómenos de Superficie

- Conclusiones.** La práctica educativa fue exitosa en los términos establecidos al inicio de la misma. El aprovechamiento de los cursos fue adecuado y enriquecido por material didáctico especializado así como interacción con profesionales del área. Podemos decir, además, que gran parte del éxito de la misma se debe a la disposición de comunicación entre todas las partes involucradas y hasta donde es nuestro conocimiento, éstos han sido los primeros cursos semestrales llevados a cabo en una modalidad tradicional “virtual” en las carreras de Ingeniería Química en México. Ésta experiencia nos brinda la oportunidad de programar nuevos cursos con la opción de colaboración con otras instituciones de educación superior en México y el extranjero.

5. Referencias

- (1) Zare, R.N. (2000). On the love of teaching and the challenge of online learning: a few reflections. *Journal of Chemical Education*, 77(9), 1106
- (2) Universidad La Salle (2014) Plan de Desarrollo Institucional al 2018 de la Universidad La Salle. Recuperado de www.lasalle.mx/pdi/
- (3) Enrique A. González Álvarez, fsc. (2015). Cuarto Informe del Rector 2014-2015. México D.F.: Universidad La Salle



USO DE CARTAS DESCRIPTIVAS PARA LA ENSEÑANZA DE MODELOS ATÓMICOS A NIVEL BACHILLERATO

Zaira Vargas Solano¹, Margarita Flores Zepeda¹.

¹ 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: zairasolano@yahoo.com; margaritafloresz@hotmail.com

Resumen:

El diseño e implementación de nuevas estrategias didácticas han ido surgiendo para favorecer el proceso educativo, ante lo cual el presente estudio da a conocer el diseño y elaboración de cartas descriptivas para apoyar la enseñanza del tema de Modelos Atómicos. Por medio de la elaboración de cartas descriptivas, se busca facilitar el trabajo del profesor en cuanto a la organización por clase de los conocimientos, habilidades y actitudes que componen las competencias genéricas y disciplinares a adquirir por parte de los alumnos de bachillerato sobre el tema en estudio.

Introducción:

La estructura de la materia se destaca por ser considerada como un concepto crucial en la química, por lo que su comprensión y aprendizaje resultan ser de gran importancia para que los estudiantes puedan entender los fenómenos químicos que ocurren a su alrededor. Okuliky & colaboradores (2002) han documentado la dificultad para aprender tales conceptos, quienes señalan que es debido, en gran parte, a que son conocimientos abstractos con los cuales no puede interaccionar directamente el estudiante.

De esta manera, la enseñanza del átomo en el aula requiere desarrollar estrategias didácticas que promuevan y faciliten el aprendizaje en los alumnos de educación media, bajo el modelo de competencias académicas (Uribe, 2005). Ante esta problemática se plantea como alternativa, el uso de cartas descriptivas para favorecer el aprendizaje basado en competencias. En dichas cartas se integra el diseño de materiales que facilitan el aprendizaje del bachiller para que desarrollen capacidades y destrezas básicas y con ello resuelva las situaciones complejas de su vida diaria (DGB, 2008).

Las estrategias didácticas y pedagógicas que acompañan la propuesta están encaminadas a ayudar a los estudiantes a lograr el cambio conceptual, metodológico, actitudinal y axiológico que los llevará a reconstruir sus modelos mentales del átomo, además de ser capaces de elaborar explicaciones sobre el comportamiento desde una fundamentación conceptual y metodológica en los modelos atómicos estudiados, es decir, los modelos de Dalton, Thomson, Rutherford y Bohr, todo en función de que los alumnos sean capaces de manifestar sus conocimientos, habilidades y actitudes (Tobón, 2010).

Diseño de cartas descriptivas: Se utilizó esta estrategia para delinear el plan clase lo que involucra la planeación, realización y evaluación del aprendizaje sobre el tema de modelo atómico actual y sus aplicaciones, ya que por medio de esta técnica se indican con mayor precisión las etapas básicas del proceso educativo. El diseño consta de cinco cartas descriptivas, las cuales detallan un total de 10 horas clase que abarcan el tema de modelos atómicos del programa de la asignatura Química I del Sistema Nacional de Bachillerato. En el esbozo de las cartas, se emplearon diversas actividades procedimentales y experimentales, indicadas y explicadas en el plan de clase, así como la forma de evaluarlas. Se incluyen también las sugerencias didácticas para el profesor por actividad planteada, las

CARTA DESCRIPTIVA

			DATOS PARTICULARES
UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO MAESTRÍA EN DOCENCIA PARA LA EDUCACIÓN MEDIA SUPERIOR CAMPO DE CONOCIMIENTO DE LA QUÍMICA			
ASIGNATURA:	SEMESTRE:	CICLO ESCOLAR:	
NOMBRE DEL DOCENTE:	SESION:	GRUPO:	TIEMPO ESTIMADO:
COMPETENCIAS GENÉRICAS DEL CURSO		COMPETENCIAS DISCIPLINARES DEL BLOQUE	
DESEMPEÑOS DE APRENDIZAJE A DESARROLLAR EN ESTA SESIÓN		OBJETOS DE APRENDIZAJE A ABORDAR EN ESTA SESIÓN	
			DETALLE DE COMPETENCIAS

cuales se pueden observar en la figura siguiente.

CARTA DESCRIPTIVA

ETAPA Y TIEMPO	ACTIVIDADES A DESARROLLAR	RECURSOS DIDÁCTICOS	ORGANIZACIÓN DEL TRABAJO	ESTRATEGIA	INSTRUMENTO DE EVALUACIÓN
Inicio (minutos)			•	✓	
Desarrollo (minutos)			•	✓	
Cierre (minutos)			•	✓	

← SECUENCIA DIDÁCTICA

Cada carta descriptiva está conformada inicialmente por los datos particulares y las competencias que se espera adquieran los estudiantes (competencias genéricas, competencias disciplinares y los desempeños de aprendizaje). Posteriormente por las actividades didácticas propuestas, donde se marcan las etapas y el tiempo (etapas de inicio, desarrollo y cierre). En seguida, de modo detallado se indican las actividades a desarrollar (instrucciones para el docente y los ejercicios a realizar); posteriormente se señalan los recursos didácticos a emplear. Después se describe la forma de organizar el trabajo (si se trabaja en grupo, de forma individual o en equipos).

A continuación, se marcan las estrategias sugeridas a utilizar en la actividad (si es expositiva, en plenaria, ejercicios en el aula, entre otras). Finalmente, se indican los instrumentos de evaluación, así como su finalidad:

- la rúbrica, a través de una línea de tiempo, para que el alumno reconozca como fueron las aportaciones de los diferentes científicos a través del tiempo;
- la evaluación a través de una lista de cotejo, para realizar una coevaluación de las exposiciones orales y multimedia realizadas por los alumnos en función de las aportaciones de los principales científicos involucrados;
- la evaluación por medio de lista de cotejo, autoevaluación empleada en el trabajo colaborativo, para valorar las competencias genéricas;
- la prueba escrita, con la finalidad de determinar el nivel de dominio del alumno sobre la identificación de las partículas subatómicas, la interrelación del número atómico, la masa atómica, el número de masa y la elaboración de configuraciones electrónicas de elementos de la tabla periódica.

Metodología:

Se plantea como un estudio de caso y una investigación cuasi-experimental, dado que permitió establecer la eficacia y pertinencia de dicha secuencia en el desarrollo de aprendizajes significativos y la formación en competencias para alumnos de bachillerato. El grupo experimental estuvo constituido por 42 alumnos de nuevo ingreso (42.8% mujeres y 57.1% hombres) de la formación técnica de Químico-Laborista del Colegio de Bachilleres, plantel 1, con una edad que oscilaba entre 15 y 16 años. El trabajo se realizó en cinco sesiones de dos horas cada una.

Resultados:

Con base a los datos obtenidos, se pudo comprobar que con el uso de cartas descriptivas mejoró el aprendizaje de los estudiantes, aun cuando las calificaciones no fueron excelentes ya que el 81% de los alumnos alcanzaron una evaluación final entre 7 - 9 puntos, mientras que sólo un alumno obtuvo la

calificación máxima (10 puntos), siendo el promedio grupal de 8, pero sí se logró que adquirieran las competencias propuestas de acuerdo al contenido temático.

También se observó de manera global como a través de las acciones realizadas los estudiantes alcanzaron el desarrollo de los niveles de competencias relacionadas a *saber* (contenidos con contenidos), *saber hacer* (actividades para el fomento de aprendizajes) y *saber ser* (explicitación de ciertos componentes del currículo oculto que se manejó con los alumnos) que es lo que se esperaba adquirieran, situación que así sucedió.

Al respecto del modelo de Böhr y Somerfeld los alumnos identificaron que la representación gráfica del átomo no se circunscribe a una representación esférica, ni a un modelo similar al Sistema Solar, es decir, por medio del uso de las estrategias enmarcadas en las cartas descriptivas, se pudo cambiar las concepciones alternativas que tenían los alumnos de este nivel, a partir del empleo de esta propuesta didáctica.

También se encontró que con el entendimiento de los orbitales electrónicos, los estudiantes resignifican el concepto de electrón y sus propiedades, haciendo más sencillo al profesor la introducción a la teoría cuántica y con ello la construcción de configuraciones electrónicas.

Conclusiones:

Las actividades didácticas propuestas en las cartas descriptivas fueron las adecuadas para el desarrollo y adquisición de competencias por parte del estudiante, ya que se logró que relacionara el tema de modelo atómico con su vida cotidiana través de las estrategias didácticas diseñadas para ello. El tema de modelo atómico se pudo enseñar de manera más fácil por medio de las actividades sugeridas y diseñadas ex profeso para ello. Sin embargo, se encontró que es necesario reforzar la secuencia didáctica en cuanto al desarrollo de nuevos instrumentos de evaluación del *saber* (pruebas escritas), con lo cual se espera fortalecer la eficacia de la didáctica aplicada y ello eleve la calificación que obtengan los estudiantes.

Es de destacar que la participación activa de los estudiantes con el uso de las cartas descriptivas plateadas aportó información adicional en relación a la colaboración y retroalimentación entre ellos, aunado al hecho de que reconocieron la importancia y beneficio que tiene la química en su vida real, lo cual resulta muy beneficioso para el fomento del pensamiento científico y el gusto por la ciencia.

Resultó interesante observar la actitud positiva de los alumnos al presentárseles la posibilidad de conocer exactamente el procedimiento que utilizaría el docente para obtener su calificación final, de esta manera asumieron su responsabilidad en el logro de los aprendizajes y, sobre todo, valoraron sus esfuerzos en la consecución de ellos, asumiéndose como el verdadero protagonista de su proceso de aprendizaje.

Referencias:

1. Díaz, F. (2005). *Enseñanza situada: Vínculo entre la escuela y la vida*. México: McGraw Hill.
2. Dirección General de Bachillerato. (2008). *Reforma integral de la educación media superior en México: el Sistema Nacional de Bachillerato en un marco de diversidad*. SEP. México: Autor.
3. Dirección General de Bachillerato. (2013). *Programas de Estudio 2013 Química I. Educación Media Superior, Sistema Nacional de Bachillerato*. México: Autor
4. García, J. (2014). Evaluación de competencias y módulos en un currículo innovador. El caso de la licenciatura en Diseño y Desarrollo de Espacios Educativos con TIC de la Universidad de Costa Rica. *Perfiles Educativos*. XXXVI (143) 67-85
5. Jarero K., M., Aparicio, E., Sosa, L. (2013). Pruebas escritas como estrategia de valuación de aprendizajes matemáticos. Un estudio de caso a nivel superior. *Revista Latinoamericana de Investigación en Matemática Educativa*. 16(2), 213-243.
6. Okulik, N., Núñez, B., Aguado, I., Castro, E. (2002). Una experiencia de investigación en la enseñanza de la estructura atómica. *Revista de Educación en Ciencias*. 3 (1), 31-33.
7. Tobón, S., Pimienta, J., García, J. (2010). *Secuencias didácticas: Aprendizaje y Evaluación de Competencias*. México: Pearson- Prentice Hall.
8. Tobón, Sergio, (2010). *Formación basada en competencias: Pensamiento complejo, diseño curricular y didáctica*. Colombia: CIFE.
9. Uribe, A., Gallego, R. (2005). *Enseñanza de los modelos atómicos en programas de Ingeniería*. Educación y Educadores. 3 (1), 31-33.
10. Wheeler, P., Langan, A., Dunleavy, J. (2005). *Students assessing students: case studies of peer assessment*. *Planet*. 15, 34-38.
11. Zorrilla J., Alcántara A. (2009). *Globalización y educación media superior en México en busca de la pertinencia curricular*. OEI Sistemas Educativos Nacionales. 109, 19-27.

EFFECTO DE LA BASE EN LA SÍNTESIS DE DIFERENTES BENZAMIDAS DE VARIOS AMINOÁCIDOS. EXPERIMENTOS CON MÁXIMA EFICIENCIA Y MÍNIMO IMPACTO AMBIENTAL. QUÍMICA ORGÁNICA (IV)

Eva Florencia Lejarazo Gómez¹, Elvira Santos Santos², Sara Suárez Torres³, Brenda Gabriela Velázquez Narváez⁴. Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México. Laboratorio 223 de posgrado, Planta Baja Edificio B, Facultad de Química, Circuito Escolar, Ciudad Universitaria, 04510. elvirass@unam.mx.

1.-evaflejag@gmail.com; 2.-elvirass@unam.mx; 3.-mistizuarez@gmail.com; 4.-bgabyvn@gmail.com

RESUMEN

En trabajos anteriores hemos logrado la introducción de los diagramas ecológicos con la idea de identificar en qué paso de los procesos se generan residuos peligrosos, posteriormente hemos adaptado e implementado los métodos de tratamiento adecuados para cada residuo generado y proceder a la disposición indicada para cada caso. En este trabajo efectuamos la reacción de formación de benzamidas, mediante la reacción de éstos con cloruro de benzoilo en medio básico ((NaOH/NaHCO₃/piridina).

Introducción

La benzoilación es un medio eficiente y barato para identificar y caracterizar aminas, así como para proteger el grupo amino, en procesos de síntesis en varias etapas¹. Además se usa para resolver DL-aminoácidos². Se han utilizado diferentes reactivos, como cloruro de benzoilo³, anhídrido benzoico⁴, 4 N-benzoyltetrazole^{5,6}, cloruro de 2-benzoyltio-1-metilpiridinio⁷ y cianuro de benzoilo⁸. El cloruro de benzoilo es ampliamente utilizado, por su fácil disponibilidad y bajo costo. El método de Schotten -Baumann es bien conocido⁹ para la benzoilación de aminas, utilizando exceso de cloruro de benzoilo en medio alcalino (OH), el exceso de cloruro de benzoilo origina dificultad por el aislamiento del producto puro.

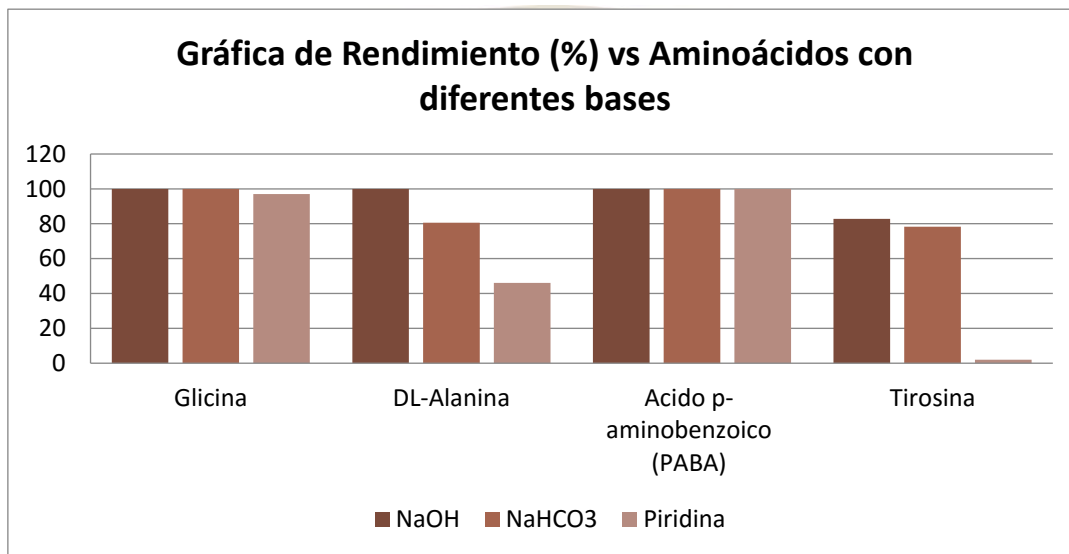
En trabajos anteriores hemos logrado la introducción de los diagramas ecológicos con la idea de identificar en qué paso de los procesos se generan residuos peligrosos, posteriormente hemos adaptado e implementado los métodos de tratamiento adecuados para cada residuo generado y proceder a la disposición indicada para cada caso. Hemos dado importancia al trabajo individual y a la integración de los resultados individuales a través del trabajo en equipo de los estudiantes. Se han estudiado los efectos de cambios de las estructuras sobre la reactividad de las sustancias, utilizamos los fundamentos de la química combinatoria específicamente la síntesis en paralelo para lograr lo anterior y hemos iniciado el estudio del efecto de algunas variables independientes sobre la eficiencia de algunos procesos químicos en los experimentos de las químicas orgánicas experimentales I, II, III y IV. Dada la importancia actual del impacto de los productos químicos en el ambiente (aire, agua, suelo, salud, etc.) en la actualidad es indispensable que los egresados de la licenciatura en química puedan determinar con exactitud el riesgo de los productos y residuos químicos en la salud y en el ambiente. En la gestión ambiental integral de los productos y residuos químicos se pueden establecer las siguientes etapas en orden de dificultad: 1) Disposición, 2) Tratamiento, 3) Reciclaje (reusó y recuperación) y finalmente 4) Reducción de residuos peligrosos, buenas prácticas de producción, cambio de producto, sustitución de reactivos y modificación tecnológica). Por lo antes expuesto consideramos que nos falta por aplicar en la enseñanza experimental, con alta prioridad, la reducción desde el origen, considerando que una estrategia adecuada para lograrlo es la optimización de los procesos químicos (experimentos realizados en las diferentes asignaturas) para el logro de la mayor eficacia posible del experimento y así lograr la tan anhelada generación cero de residuos, transitando al mismo tiempo a la realización de la Química Verde (a través del logro de uno o más de los diez principios en que se basa la misma, para obtener la mínima cantidad de residuos peligrosos, Consideramos que con esta etapa, lograremos un alto impacto en la formación de egresados de la Licenciatura en Química con un alto sentido de responsabilidad personal y social como lo exige esta actividad en la actualidad.

Exposición

Objetivos: En este trabajo efectuamos la reacción de formación de benzamidas, utilizando bicarbonato de sodio o piridina, no descrito en la literatura para efectuar la reacción de Schotten-Baumann.

- 1.- Realizar la síntesis de N-derivados de cuatro aminoácidos, mediante la reacción de éstos con cloruro de benzoilo en medio básico ((NaOH/NaHCO₃/piridina).
- 2.- Determinar si el tipo de base utilizada (NaOH/NaHCO₃/piridina) afecta la eficacia de la reacción.
- 3.- Obtener benzamidas a partir de cuatro aminoácidos y 3 bases diferentes
- 4.- Determinar cuál de las bases es más eficiente para efectuar la reacción de benzoilación.

Discusión de resultados



Obtención de Benzamidas

Procedimiento Experimental Secuencial

- 1.- Coloque los gramos (4mmol) del aminoácido (glicina, ácido p-aminobenzoico, DL-alanina, tirosina)***, que se le asigne (ver plan de trabajo), en un matraz Erlenmeyer de 50 ml que contiene la base asignada* para cada alumno 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.- Agítelo 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.; *Base asignada.;
- 10.- 1.7 ml de NaOH 6M ó 2.38 mL de NaOH en el caso de la Tirosina.;
- 12.- 10 mmol de NaHCO₃ (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. Adicione poco a poco y con agitación el aminoácido sobre la solución de NaHCO₃ (paso 2).;
- 3.- 10 mmol 0.79g (0.8 mL) de piridina ó 14mmol, 1.58 mL (para el caso de la tirosina).

** Consulte las hojas de seguridad de todos los reactivos que se utilizan en los experimentos de esterificación <http://www.mtas.es/insht/ipcsnspn/nspn0044.htm> (dirección para las hojas de seguridad de los reactivos y disolventes usados); *** Consulte el punto de fusión descrito en la literatura para cada benzamida y así este seguro de que obtuvo el producto deseado.

Conclusiones

- 1.-Se llevaron a cabo la N-benzoilación de cuatro aminoácidos. Se observó que el tipo de base utilizada tiene un efecto importante en el rendimiento.
- 2.-Con la tirosina, se obtienen bajos rendimientos, con todas las bases utilizadas; se están estudiando las posibles causas.
- 3.-Se observan rendimientos bajos cuando se utilizó piridina como base.
- 4.- Con los resultados obtenidos, se deduce que se debe optimizar por diseño factorial de experimentos, la benzoilación de DL-alanina y tirosina, además se deben estudiar otros aminoácidos, para establecer la influencia de la estructura sobre la eficacia de la N-Benzoilación.
- 5.- Se realiza la reacción con: 4mmol de aminoácido, 10mmol de NaOH y 4.8 mmol de cloruro de benzoilo
Propuesta del Sintetic Communications cantidad estequiométrica, mientras que
Mohring: 28 mmol de glicina, 18mmol de + 6mmol de NaOH y 32 mmol de cloruro de benzoilo
- 5.- Estos experimentos se realizaron con alumnos de Química Orgánica IV, de la licenciatura de Química (2016-I y 2016-II), a quienes deseamos agradecer su entusiasta participación.

REFERENCIAS

- 1.- Green, T.W.; Wuts, P.G.M. Protective Groups in Organic Synthesis, 3rd ed.; John Wiley and Sons Ltd.: New York, 1999.
- 2.- Furniss, B.; Hannaford, A.J.; Smith, P.W.G.; Tatchell, A.R. Vogel's Textbook of Practical Organic Chemistry, 5th ed.;
Person Education: London, 2006; 815.
- 3.- Pearson, A.L.; Roush, W.J. Handbook of Reagents for Organic Synthesis: Activating Agents and Protecting Groups; John Wiley and Sons Ltd.: London, 1999; p.42.
- 4.- Clarke, H.T.; Rahrs, E.J. Org. Synth. Coll. Vol.I, 2nd ed., 1941; p.91.
- 5.- Stawinski, J.; Hozumi, T.; Narang, S.A.
Benzoyltetrazole: A mild benzoylating reagent for nucleosides. J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1976, 243-244.
- 6.- Bhat, B.; Sanghvi, Y.S. A mild and highly selective N-benzoylation of cytosine and adenine bases in nucleosides with N-benzoyltetrazole. Tetrahedron Lett. 1997, 38, 8811-8814.
- 7.- Yamada, M.; Watabe, Y.M.; Sakakibara, T.; Sudoh, R. Preparation of a Water-soluble acylating agent: benzoylation of acids, amines, and phenols with 2-benzoylthio-1-methylpyridinium chloride in aqueous phase. J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1979, 179-180.
- 8.- Carey, F.A.; Hodgson, K.O. Efficient synthesis of 2-O-benzoyl-4,6-O-benzylidene- α -D-glucopyranoside and methyl 2-O-benzoyl-4,6-O-benzylidene- α -D-ribo-hexopyranoside-3-uloside. Carbohydr. Res. 1970, 12, 463-465.
- 9.- Furniss, B.S.; Hannaford, A.J.; Smith, P.W.G.; Tatchell, A.R. Vogel's Textbook of Practical Organic Chemistry, 5th ed.;
Person Education: London, 2006; p. 916.

- 10.- Bertram G. Katzung MD, PhD. Farmacología. Editorial el Manual Moderno, S. A. de C. V. México, D. F. 193-206 (1990)
- 11.- Conn P. Michael, HartGeb G. f. Principios de Farmacología. Manual Moderno S. A. de C. V.; 000).
- 12.- Litter. Compendio de Farmacología. 4ª edición, Librería el Alfarero. Editorial Buenos Aires. Río de Janeiro; 193-200 (1980).
- 13.- Carey Francis A. Química Orgánica. Sexta Edición. Mc Graw Hill Companies Interamericana, 2006.
- 14.- 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).
- 15.- Mc Murry John; Química Orgánica; 3ª Edición. Grupo Editorial Ibero América S. A. de C. V.; México D. F; 739-767. (1994).
- 16.- Gautam Chattopadhyay, Suchandra Chakraborty & Candan Saha, Brine-Mediated Efficient Benzoylation of Primary Amines and Amino Acids., Synthetic Communications, 06 april 2016, P.4068-4074.



2016
Pachuca, Hidalgo

ELECTROQUÍMICA (ELEQ)

EVALUACIÓN DE LA MEZCLA CAFEÍNA-NICOTINA COMO INHIBIDOR DE LA CORROSIÓN EN EL ACERO 1018.

Araceli Espinoza Vázquez, Francisco Javier Rodríguez Gómez

Facultad de Química, Departamento de Ingeniería Metalúrgica, Universidad Nacional Autónoma de México, C.U., Distrito Federal, 04510

Resumen

La mezcla de cafeína-nicotina al 50 % p / v en ácido clorhídrico y/o cloruro de sodio saturado con CO₂ fue investigado por la espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS) con diferentes condiciones hidrodinámicas (velocidad de rotación, temperatura y tiempo de inmersión). En HCl las mejores condiciones son cuando el acero está en estático con η del 90 %.

INTRODUCCIÓN

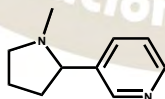
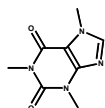
La industria del petróleo ha tenido problemas graves principalmente en gasoductos y oleoductos por el CO₂, ya que está presente en gas o se inyecta en pozos de petróleo para aumentar su producción, además de otras especies corrosivas como es el ion cloruro (Cl⁻), debido a la limpieza industrial que se lleva a cabo[1-5].

Existen diversas técnicas para abatir este problema de corrosión, como es el uso de los inhibidores orgánicos, ya que es una manera rentable para minimizar esta cuestión. En la literatura hay extensos estudios de inhibidores de la corrosión en medio dulce, en el cual se ha demostrado que el ácido carbónico es más agresivo que el ácido clorhídrico.

Debido a ello, sigue la intensa búsqueda de compuestos que funcionen para disminuir este problema en estos dos medios. La capacidad de disminuir la corrosión radica en que estos compuestos se adsorben sobre la superficie metálica. La cafeína que es un compuesto orgánico que pertenece a la familia de los alcaloides, de origen natural y también lo podemos encontrar con otros nombres (guaranina, teína, mateína) relativos a las plantas de donde se puede extraer. Se ha demostrado la efectividad contra la corrosión de este compuesto utilizando otros materiales como cobre y aluminio en medios ácidos[6].

Otro compuesto interesante que pertenece a la misma familia es la nicotina que se encuentra principalmente en la planta del tabaco, además de que también ha demostrado ser eficiente inhibidor de la corrosión en medio ácido con un 94.13 % de η con una concentración de 10 g/L y recientemente hemos demostrado la efectividad de la nicotina como inhibidor de la corrosión en medio ácido utilizando bajas concentraciones [7].

La efectividad de la mezcla de estos compuestos se realiza mediante mediciones con la técnica de Espectroscopia de Impedancia Electroquímica a diferentes condiciones hidrodinámicas como es velocidad de rotación, temperatura y persistencia de la película a la mejor concentración.



1

2

Figura 1. Estructura química de la cafeína 1 y Nicotina 2

Discusión de los resultados

En la figura 3, se muestran los diagramas de Nyquist correspondientes a la mezcla de cafeína y nicotina en ambos medios corrosivos, en la Figura 3a correspondiente al medio corrosivo de HCl con inhibidor en condiciones estáticas, se observa un aumento en el valor de Z_{real} a medida que se incrementa la

concentración del inhibidor, desde 10 hasta 50 ppm no presenta un aumento considerable en este valor y alcanzó un valor máximo de $\sim 850 \Omega \text{cm}^2$. Por otro lado, en la figura 3b, correspondiente al mismo sistema, pero a 100 rpm, a 5 ppm el valor de Z_{real} alcanzó $\sim 400 \Omega \text{cm}^2$, ya que después de esta concentración tuvo un incremento ligero hasta $\sim 450 \Omega \text{cm}^2$.

Además de que, en ambas condiciones, el sistema está controlado por la resistencia a la transferencia de carga (R_{tc}), con una sola constante de tiempo.

Para el sistema del inhibidor inmerso en $\text{NaCl} + \text{CO}_2$, el mecanismo cambia en ambas condiciones hidrodinámicas (0 y 100 rpm), ya que se observa un alargamiento en el diámetro del semicírculo, lo cual se puede atribuir a que hay dos constantes de tiempo, uno relacionado a la película del inhibidor y el otro a la resistencia a la transferencia de carga. Es claro observar que desde 10 ppm en ambas velocidades de rotación el valor de Z_{real} alcanzó $500 \Omega \text{cm}^2$, por lo que esta mezcla de compuestos es más estable o los compuestos no se desorben tan fácilmente cuando tiene agitación el electrodo de trabajo para este medio corrosivo.

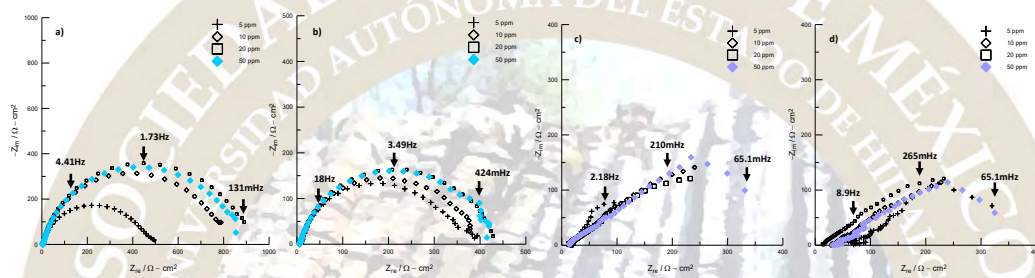


Figura 3. Diagramas de Nyquist de la mezcla cafeína-nicotina para el acero 1018 inmerso en a) 0 rpm y b) 100 rpm en HCl y c) 0 rpm y d) 100 rpm en $\text{NaCl} + \text{CO}_2$.

En las tablas 1-2 se observan los parámetros electroquímicos obtenidos del ajuste de datos experimentales con los circuitos equivalente mostrados anteriormente en los dos medios corrosivos estudiados, en el cual se puede notar que el valor de la capacitancia de la doble capa electroquímica (C_{dl}) disminuye, lo que se atribuye al desplazamiento de las moléculas del agua y etanol con la adsorción de las moléculas de la mezcla cafeína-nicotina. Teniendo en cuenta que la capacidad de doble capa es proporcional a la zona de superficie no cubierta por el inhibidor, esta disminución de la C_{dl} (ecuación 2) puede ser explicada por la disminución de la constante dieléctrica o el incremento del espesor de la película del inhibidor formada.

$$C_{\text{dl}} = Y_0 (\omega_m'')^{n-1} \quad (2)$$

Donde Y_0 es la constante CPE_{dl} o mol , n es el exponente del CPE que puede ser usado de acuerdo a la rugosidad de la, ω_m'' es la frecuencia angular en rad/s. Se ha reportado que, dependiendo del valor de n , el CPE puede ser representado como resistencia ($Z_{\text{CPE}} = R$, $n = 0$); capacitancia ($Z_{\text{CPE}} = C$, $n = 1$), una impedancia de Warburg ($Z_{\text{CPE}} = W$, $n = 0.5$) o inductancia ($Z_{\text{CPE}} = L$, $n = -1$).

Tabla 1. Parámetros electroquímicos de la mezcla cafeína-nicotina inmerso en 1M HCl a 0 rpm

C/PPM	$R_s / \Omega \text{CM}^2$	N	CDL / μFCM^{-2}	RP / ΩCM^2	$\eta / \%$
0	0.87	0.80	350.99	83.00	-
5	4.50	0.87	104.39	455.90	81.79
10	3.91	0.87	133.47	789.80	89.49
20	4.01	0.86	131.05	898.00	90.76
50	3.77	0.85	153.63	865.90	90.41

Tabla 2. Parámetros electroquímicos de la mezcla cafeína-nicotina inmerso en 3 % NaCl +CO₂ a 0 rpm

C/PPM	R _s / Ω CM ²	N	CDL / μFCM ⁻²	RP / CM ²	Ω η / %
0	0.87	0.80	350.99	83.00	-
5	18.28	0.64	363.43	506.30	83.61
10	13.04	0.51	110.94	519.30	84.02
20	12.83	0.51	195.29	432.00	80.79
50	13.42	0.62	154.51	324.98	74.46

Materiales y Métodos

Se preparó una disolución 0.01 M de la nicotina y cafeína disuelta en agua. Posteriormente, se mezcló al 50% con las concentraciones de 5, 10, 20 y 50 ppm del inhibidor en la solución de corrosiva de HCl (pH=1.3) y por otro lado 3 % p/v NaCl saturada con dióxido de carbono (CO₂) obteniendo un pH=3.3, utilizando un equipo Gill AC aplicando un potencial sinusoidal de ±10 mV en un intervalo de frecuencia (10⁻¹ Hz a 10⁴ Hz) en una celda electroquímica de tres electrodos: el electrodo de trabajo fue: acero 1018 utilizando un cilindro rotatorio (ASTM G185) a diferentes velocidades de rotación como son: 0, 100 y 500 rpm, el 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 3.92 cm².

Conclusiones

Los resultados mediante Espectroscopia de impedancia electroquímica revelan que la mezcla de cafeína-nicotina provee buena efectividad contra la corrosión en condiciones estáticas en HCl 1M.

Agradecimientos

AEV agradece a DGAPA por la beca posdoctoral y FJRG al proyecto CONACyT No. 239938 por los recursos otorgados. Y los autores agradecen al SNI por el nombramiento otorgado.

Bibliografía

- [1] X. Jiang, Y.G. Zheng, W. Ke, Effect of flow velocity and entrained sand on inhibition performances of two inhibitors for CO₂ corrosion of N80 steel in 3% NaCl solution, *Corrosion Science*, 47 (2005) 2636–2658
- [2] L.D. Paolinelli, T. Pérez, S.N. Simison, The incidence of chromium-rich corrosion products on the efficiency of an imidazoline-based inhibitor used for CO₂ corrosion prevention, *Materials Chemistry and Physics*, 126 (2011) 938–947
- [3] S. Ghareba, S. Omanovic, The effect of electrolyte flow on the performance of 12-aminododecanoic acid as a carbon steel corrosion inhibitor in CO₂-saturated hydrochloric acid, *Corrosion Science*, 53 (2011) 3805–3812
- [4] J. Xu, L. hua, W. Wang, L. Tang, L. Cui, Effectiveness of inhibitors in increasing chloride threshold value for steel corrosion, *Water Science and Engineering*, 2013, 6(3): 354-363
- [5] K. Boumhara, M. Tabyaoui, C. Jama, F. Bentiss, Artemisia Mesatlantica essential oil as green inhibitor for carbon steel corrosion in 1 M HCl solution: Electrochemical and XPS investigations, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 29 (2015) 146–155
- [6] (a)E.E. Ebenso, Synergistic effect of halide ions on the corrosion inhibition of aluminium in H₂SO₄ using 2-acetylphenothiazine, *Materials Chemistry and Physics*, 79(1) (2003) 58-70. (b) R.A. Prabhu, et al.,

Inhibition effects of some Schiff's bases on the corrosion of mild steel in hydrochloric acid solution, *Corrosion Science*, 50(12) (2008) 3356-3362.

[7] J. Bhawsar, P.K. Jain, P. Jain, Experimental and computational studies of *Nicotiana tabacum* leaves extract as green corrosion inhibitor for mild steel in acidic medium. *Alex. Eng. J.* 54 (2015) 769-775 (b) D.I. Njokua, M.A. Chidiebere, K.L. Oguzie, C.E. Ogukwe, E.E. Oguzie, Corrosion inhibition of mild steel in hydrochloric acid solution by the leaf extract of *Nicotiana tabacum*. *Advanced Materials Corrosion*, 1 (2013) 54-61. (c) A. Espinoza, S. García, F. J. Rodríguez, Nicotine as Corrosion Inhibitor for 1018 Steel in 1M HCl under Turbulent Conditions, *Journal Analytical and Bionalitical Techniques*, 6:6 (2015) 273-280.



EVALUACIÓN ELECTROQUÍMICA DE INHIBIDORES DE CORROSIÓN DE ORIGEN NATURAL EN SISTEMAS SALINOS EN BRONCE

Francisco Javier Rodríguez Gómez¹, Araceli Espinoza Vázquez¹, Aldahir Ignacio Dotor Nuñez¹

Facultad de Química, Departamento de Ingeniería Metalúrgica, Universidad Nacional Autónoma de México, C.U., Distrito Federal, 04510

RESUMEN

Se demostró por curvas de polarización, que la adición de cafeína o nicotina como inhibidores de corrosión de origen natural agregados al medio corrosivo de cloruro de sodio retardan la velocidad de corrosión con el incremento de la temperatura. Los inhibidores a 25°C son del tipo anódico mientras que a 45 y 70°C son del tipo catódico.

INTRODUCCIÓN

El bronce es una aleación antigua de las más importantes e innovadores jamás creados por el ser humano. Es mucho más duro que el cobre puro o la piedra, y por esta razón el bronce fue utilizado para hacer muchos tipos diferentes de herramientas, armas, otros tipos de complementos, armaduras y estatuas [1].

Las esculturas en metal dispuestas en espacio público urbano que por lo general se colocan al exterior son de las de base cobre, que tienen mayor duración en el tiempo. La degradación por exposición en el ambiente provoca cambios en las características de los materiales, resultando menos resistentes; pueden aparecer daños por corrosión como roturas y fisuras, que hagan necesaria su reparación, o reemplazo en el caso de que no sea posible ya restaurarla. Por otro lado, las esculturas pueden tener causales de corrosión por un diseño inadecuado, ya que a la intemperie están expuestas a la suciedad, grasa, polvo y hollín, entre otros. En el campo de la restauración, son relativamente pocas las referencias a la aplicación de tratamientos específicos para la conservación sobre los materiales.

El modo más rentable de asegurar la mayor vida útil en una escultura, después de concebirla correctamente es mantenerla, reponiendo las superficies de protección para demorar en lo posible la aparición de las otras fases del proceso de alteración del metal que son más costosas de corregir. Los restauradores gracias al soporte de la ciencia analítica y experimental han intervenido en el intento de desacelerar o disminuir este proceso de deterioro utilizando inhibidores de la corrosión.

En el campo de la corrosión y protección la cafeína se ha estudiado debido a su origen natural, ya que en la actualidad se busca reducir los contaminantes, así como los costos en todos los procesos. Con base en estudios anteriores se ha encontrado que en algunos materiales la cafeína tiene buena capacidad inhibidora con eficiencias de inhibición del 90 % [2-4]. Por otro lado, la nicotina también se ha estudiado en el área de la corrosión, la película formada por dicho compuesto cubre hasta 72% de la superficie activa total. Recientemente se utilizó como extracto y demostró tener eficiencias de inhibición del orden de 80% y 90 % [5]. La nicotina pura cuando es agregada al medio de 3% de NaCl + CO₂ en el acero 1018 también muestra efectividad [6].

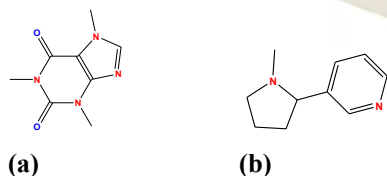


Figura 1 Estructura química de la (a) Cafeína y (b) nicotina

Discusión de los resultados

La adición de cafeína y nicotina a 25 °C da lugar a una significativa disminución de la densidad de corriente en comparación a la solución blanco, en el rango de potencial aplicado (figura 2a). Esto indica que los

compuestos orgánicos investigados inhiben el proceso corrosivo mediante el aumento de la resistencia a la transferencia de carga de la disolución anódica del bronce y actúan como barreras de la difusión de moléculas de oxígeno.

En la figura 2b se muestran las curvas de polarización para el sistema a 45°C y en la figura 2c a 70°C. En el caso del blanco, se puede ver que esta curva se encuentra por encima (hablando de potenciales) de las otras curvas en presencia de inhibidores: la cafeína y la nicotina, por lo que para este sistema los inhibidores tienen efecto retardando el proceso catódico [43].

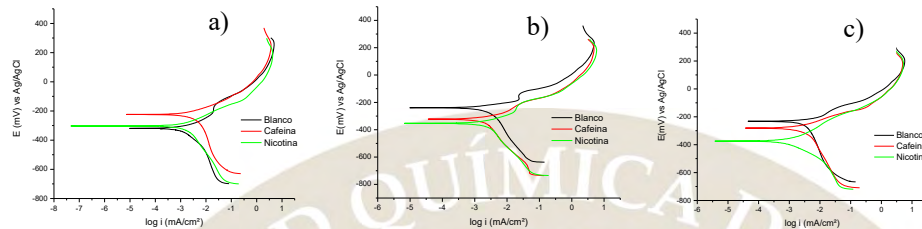


Figura 2. Curvas de polarización del bronce en presencia de 50 ppm inhibidor para diferentes temperaturas de inmersión a) 25°C, b) 45°C y c) 70°C

Por medio de la técnica de extrapolación de Tafel se obtuvieron las pendientes anódicas (b_a) y catódica (b_c), la densidad de corrosión (i_{corr}), y las eficiencias de inhibición de los compuestos orgánicos nicotina y cafeína a las diferentes temperaturas ensayadas como se muestra en la tabla 1.

A 25 °C, se obtienen resultados interesantes, ya que los dos inhibidores presentan valores semejantes. Por un lado, la cafeína presenta un 68% y la nicotina un 60% de eficiencia de inhibición (EI), lo que indica que estos compuestos bajo estas condiciones protegen al material.

El mejor resultado se obtuvo a 70 °C para la nicotina con una EI del 80%, lo que indica una considerable protección del metal.

En forma general, las EI en el caso de la cafeína muestran un decremento cuando se incrementa la temperatura de la solución. Por el contrario, la nicotina presenta un aumento en sus valores de eficiencia de inhibición ligados al aumento de temperatura, siendo favorecida para que se adsorba en la superficie del bronce (figura 3).

Tabla 1. Eficiencias de inhibición mediante la técnica de extrapolación de Tafel a diferentes temperaturas de la solución de 3% de NaCl en el bronce

	T / °C	b_a / mV	b_c / mV	i_{corr} mA/cm ²	EI / %
Blanco	25	106.46	164.12	$10^{-2.6}$	-
	45	45.87	106.31	$10^{-2.7}$	-
	70	46.47	84.97	$10^{-2.6}$	-
Cafeína	25	41.01	113.56	$10^{-3.1}$	68.31
	45	53.48	103.31	10^{-3}	62.29
	70	62.01	82.24	$10^{-2.9}$	49.28
Nicotina	25	55.69	84.72	10^{-3}	60.18
	45	46.81	84.81	$10^{-3.2}$	68.37
	70	41.29	117.45	$10^{-3.3}$	80.04

Figura 3. Eficiencias de inhibición de la cafeína y nicotina mediante curvas de polarización a diferentes temperaturas de inmersión

Materiales y Métodos

El bronce que se empleó con un área de 2 x 3 cm. El medio corrosivo que se utilizó fue cloruro de sodio al 3%wt. Por otro lado, se preparó la solución de Cafeína y Nicotina (50 ppm) de la marca Aldrich (figura 1) que tiene una pureza del 99% en agua destilada. Después de alcanzar el estado estacionario en potencial, se realizó a diferentes temperaturas (25°C, 45°C y 70°C) la extrapolación de Tafel, la curva catódica va desde 0 mV hasta -500 mV respecto al potencial de corrosión. Se esperan 10 minutos y se realiza una curva de polarización anódica desde 0 mV hasta +500 mV respecto al potencial de corrosión.

Conclusiones

Mediante curvas de polarización, los compuestos orgánicos en el bronce a 25°C de la solución corrosiva funcionan como inhibidores anódicos. Cuando se incrementó la temperatura (45°C, 70°C) se clasifican como inhibidores catódicos.

Agradecimientos

AEV agradece al DGAPA-UNAM por la beca postdoctoral. Los autores agradecen al proyecto CONACyT No. 239938. AEV y FJRG agradecen al SNI por el nombramiento otorgado.

Bibliografía

1. Callister, W.D, *Introducción a la ciencia e ingeniería de los Materiales*, volumen 2, Editorial Reverte, Barcelona, 2007, pp. 605-610
2. De Souza L., Giacomelli C, Gonçalves R, Spinelli A, "Adsorption behavior of ceffeine as a green corrosion inhibitor for copper, *Materials Science and Engineering: C*, 32 (2012) 2436-2444.
3. Souza F, Gonçalves R, Spinelli A. "Assessment of Caffeine Adsorption onto Mild Steel Surface as an Eco-Friendly Corrosion Inhibitor" *Journal Brazilian Chemistry Society*, 25 (2014) 81-89.
4. Faustin M, Maciuk A, Salvin P, Roos C, Lebrini M. "Corrosion Inhibition of C38 Steel by Alkaloids Extract of *Geissospermum laeve* in 1 M Hdrochloric Acid: Electrochemical and phytochemical studies" *Corrosion Science*, 92 (2015) 287.
5. Jeetendra B, "Experimental and computational studies of *Nicotiana tabacum* leaves extract as green corrosion inhibitor for mild steel in acidic medium" *Chemical. Society*, 25(1) (2014) 81-90.
6. Espinoza A, García S, Rodríguez F. J, "Nicotine as Corrosion Inhibitor for 1018 Steel in 1M HCl under Turbulent Conditions", *J. Anal. Bional. Tech*, 6:6, (2015) 273-278

TRANSFORMACIÓN Y REMOCIÓN ELECTROQUÍMICA DEL DIBENZOTIOFENO Y SUS DERIVADOS ALQUILADOS EN MEZCLAS CH₃CN/H₂O SOBRE ÁNODOS DIMENSIONALMENTE ESTABLES Y CARBONO

Yuriana Pérez Ruiz¹, César Luna Ortega¹, Alia Méndez Albores¹, Adrian Apolinar Hernández Santiago¹, Alejandro Medel Reyes², Miguel Angel González Fuentes¹, Erika Méndez Albores^{1*}

¹Facultad de Ingeniería Química, Instituto de Ciencias y Facultad de Ciencias Químicas. Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, CU, San Claudio S/N. C.P 72570, Puebla, Pue., México

²Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica, subsede Tijuana. Carretera libre Tijuana-Tecate Km. 26.5, esq. Blvd. Nogales Parque Ind. El Florido, C.P 22444, Tijuana, B.C., México

erika.mendez@correo.buap.mx

Resumen

En este trabajo se presenta el monitoreo por voltamperometría cíclica sobre carbón vítreo, de la oxidación de compuestos azufrados como el dibenzotiofeno (DBT), 4-metildibenzotiofeno (MDBT) y 4,6-dimetildibenzotiofeno (DMDBT) a sus respectivas sulfonas sobre ánodos dimensionalmente estables en mezclas CH₃CN/H₂O. Así mismo, como una alternativa a la remoción de estos compuestos azufrados, se presentan los resultados de la modificación covalente de una superficie de carbono a través de electro-grafting del dibenzotiofeno sulfona como molécula modelo.

1. Introducción

La presencia de compuestos azufrados como el DBT y sus derivados metilados como el MDBT y DMDBT en los combustibles líquidos, principalmente en la gasolina y el diésel, ocasiona que durante su combustión se liberen a la atmósfera óxidos de azufre (SO_x), compuestos mayoritarios causantes de la lluvia ácida [1]. Esta situación representa serios problemas al medio ambiente y provoca daños a los motores donde se lleva a cabo la combustión debido a la acción corrosiva del azufre. El proceso que se emplea en las refinerías para eliminar la mayor cantidad de azufre en los derivados del petróleo es la hidrodesulfuración (HDS). Sin embargo, la desventaja que posee este método es el empleo de elevadas presiones y altas temperaturas para eliminar al dibenzotiofeno y sus metilados. En particular, debido al impedimento estérico que presentan los compuestos con sustituyentes alquilo, la desulfuración por esta tecnología convencional ha resultado ineficiente [2]. Por lo anterior, se ha tenido la necesidad de buscar nuevas alternativas tecnológicas que logren eliminarlos o transformarlos. Ante esta situación, la oxidación electroquímica se posiciona como una alternativa capaz de oxidar a estos compuestos a derivados más polares que son más fáciles de extraer como son sus respectivos sulfóxidos (DBTO, MDBTO, DMDBTO) y sulfonas (DBTO₂, MDBTO₂, DMDBTO₂) [3]. Sin embargo, una vez transformados, es conveniente removerlos del medio empleando procesos físicos. Por lo anterior, una alternativa de remoción es el *electro-grafting*, el cual permite adherir capas orgánicas a sustratos sólidos a través de una transferencia electrónica [4]. De esta manera, en este trabajo se presenta la transformación y remoción electroquímica de moléculas dibenzotiofénicas, mediante el monitoreo sobre carbón vítreo de los productos de reacción provenientes de la oxidación electroquímica al emplear un electrodo DSA de Ti| IrO₂-SnO₂-Sb₂O₅ en CH₃CN/H₂O y la aplicación de una alternativa de adsorción del producto de oxidación (sus respectivas sulfonas) por *electro-grafting* sobre una matriz de carbono. Para los estudios de *electro-grafting* se empleó la voltamperometría cíclica para inducir el proceso de adsorción, mientras que la microscopía de fuerza atómica (AFM, *Atomic Force Microscope*) se utilizó para evaluar los cambios en la topografía de la superficie de carbono tratada [5].

2. Materiales y métodos

Todos los reactivos se adquirieron en Sigma-Aldrich en grado analítico. Como moléculas azufradas se emplearon al dibenzotiofeno (98%), 4-metildibenzotiofeno (96%) y 4,6-dimetildibenzotiofeno (98%). El tetrafluoroborato de tetraetilamonio (98 %) se empleó como electrolito soporte. Los compuestos azufrados y el electrolito se disolvieron en acetonitrilo. Las electrólisis fueron llevadas sobre DSA de Ti| IrO₂-SnO₂-Sb₂O₅ en una celda dividida. Para monitorear la oxidación electroquímica de los compuestos azufrados se

empleó voltamperometría cíclica usando como electrodo de trabajo carbón vítreo, como electrodo auxiliar alambre de platino y como electrodo de referencia uno de calomel saturado (SCE). Para observar la remoción de dibenzotiofeno sulfona (97%) se empleó una placa de carbón vítreo de 0.7x1.5 cm como superficie de trabajo. Todos los experimentos fueron llevados a cabo empleando un potenciostato AUTOLAB PGSTAT 302N (Metrohm), burbujeando el sistema electroquímico con Nitrógeno ultra-puro (99.999% Infra) para eliminar la presencia de oxígeno del medio de reacción.

Los productos de la oxidación electroquímica de cada compuesto azufrado fueron analizados por cromatografía de líquidos acoplado a espectrometría de masas empleando un cromatógrafo HPLC1100 (columna: sorbax eclipse XDBC 1, 4.6 x 150 mm) y un espectrómetro de masas MS-TOF en modo ESI de Agilent. El eluyente fue acetonitrilo/agua con 0.05% de ácido fórmico; el volumen de inyección de 1 $\mu\text{L min}^{-1}$ y corriente de 500 $\mu\text{L min}^{-1}$. Para analizar la superficie de la placa de carbón vítreo sujeta al método de *electro-grafting* se empleó un microscopio de fuerza atómica Nanoscope-2.

3. Discusión de resultados

3.1 Oxidación del dibenzotiofeno sobre $\text{Ti} | \text{IrO}_2\text{-SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_5$

En la Figura 1-a se presenta el comportamiento por voltamperometría cíclica del DBT, antes y después de 4 horas de electrólisis al imponer 1.8 V y 2.2 V vs SCE sobre el electrodo de $\text{Ti} | \text{IrO}_2\text{-SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_5$. De acuerdo a resultados previos de nuestro grupo de trabajo [3], los picos catalogados como I y II se deben a la conversión electroquímica del DBT a DBTO y de DBTO a DBTO₂, respectivamente. Aunque para los productos de oxidación a nivel del pico I y II se analizaron y caracterizaron por HPLC-MS, el producto del pico III que corresponde a la oxidación del dibenzotiofeno sulfona aún no se ha definido.

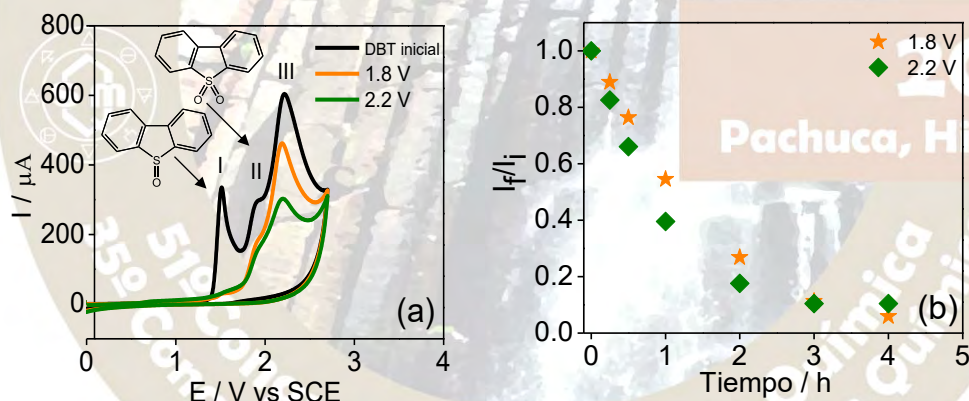


Figura 1. (a) Comportamiento voltamperométrico sobre carbón vítreo de 6mM de DBT + 0.1 M de $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NBF}_4 + \text{CH}_3\text{CN} + 1.6 \text{ M de H}_2\text{O}$ a 0.1 V s^{-1} , antes y después de electrólisis a 1.8 V y 2.2 V vs SCE por 4 h sobre DSA. (b) Curva normalizada de la corriente del pico I a través del tiempo de electrólisis.

En la Figura 1-b, se observa el comportamiento de la curva normalizada de la disminución del pico I durante el tiempo de electrólisis sobre el DSA el cual corresponde a la transformación del dibenzotiofeno sulfóxido a dibenzotiofeno sulfona. Este comportamiento fue parecido para el 4-MDBT y 4,6-DMDBT (datos no mostrados).

3.2 Electro-grafting del DBTO₂ sobre carbón vítreo

En la Figura 2-a se observa la señal de la oxidación electroquímica del compuesto estándar de DBTO₂ sobre carbón vítreo el cual presenta un pico a un potencial aproximado de 2.3 V vs SCE, señal que coincide con el pico III de la Figura 1-a. Además se visualiza a través del ciclado (sin pulir el electrodo), que la intensidad de corriente del pico inicial disminuye hasta desaparecer completamente, lo que representa una pasivación

del electrodo por efecto de los radicales libre formados durante la oxidación de los derivados sulfona que se adsorben sobre los sitios activos de la superficie de carbón vítreo.

Con la finalidad de analizar dicho fenómeno de pasivación pero en una superficie de mayor área, se decidió emplear una placa de carbón vítreo de 0.7 x 1.5 cm y al realizar el *electro-grafting*, donde el comportamiento voltamperométrico fue parecido (dato no mostrado). No obstante, la pasivación observada se manifestó en la imagen de la superficie por AFM de 3x3 μm , Figura 2-b y 2-c. En la imagen (c), se puede observar una superficie rugosa comparada con la imagen (b) que corresponde al inicial (blanco), lo que pone de manifiesto que las moléculas de sulfona se separan de la solución por adsorción sobre la matriz de carbono.

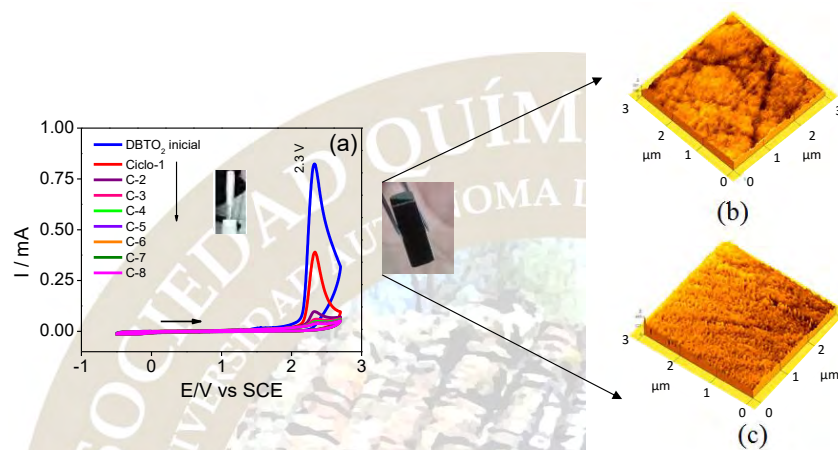


Figura 2. (a) Ciclado de 6mM de DBTO_2 + 0.1 M de $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NBF}_4$ + CH_3CN a 0.1 V s^{-1} sobre carbón vítreo (3mm de diámetro) vs SCE. Imágenes AFM de la placa de carbón vítreo (0.7 x1.5 cm) antes (b) y después (c) del *electro-grafting*.

4. Conclusiones

Con la información obtenida se concluye que el mejor potencial para oxidar electroquímicamente al DBT, 4-MDBT y 4,6-DMDBT para obtener mayor proporción de sulfonas sobre DSA de $\text{Ti} | \text{IrO}_2\text{-SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_5$ fue a 2.2 V. Se comprobó por AFM que sobre los sitios activos de una superficie de carbono, como lo es el carbón vítreo, se pudo adsorber por el método de *electro-grafting* moléculas que contienen el grupo funcional sulfona. Estos resultados, dan pauta para perfeccionar el método y en un futuro acoplarlos para desulfurar diesel y/o gasolina.

5. Agradecimientos

Los autores agradecen al CONACYT y a la VIEP por el apoyo financiero otorgado para el desarrollo de esta investigación a través de los proyectos 221548 y MEAE-NAT16-I, respectivamente. Y.P.R agradece a la VIEP y a la Facultad de Ingeniería Química de la BUAP por el apoyo financiero otorgado. E.M.A agradece al Dr. J.L. Nava de la Universidad de Guanajuato por su asistencia en la elaboración de los electrodos DSA.

6. Referencias

- [1] Campos-Martin, J. M., Capel-Sanchez, M. D. C., Perez-Presas, P., & Fierro, J. L. G. (2010). Oxidative processes of desulfurization of liquid fuels. *J. Chem. Tech. Biotech.*, 85(7), 879-890.
- [2] Kallinikos, L. E., Jess, A., & Papayannakos, N. G. (2010). Kinetic study and H_2S effect on refractory DBTs desulfurization in a heavy gasoil. *J. Catal.*, 269(1), 169-178.
- [3] Méndez-Albores, E., González-Fuentes, M. A. & González, F. J. (2015). Role of water in the formation of sulfoxide and sulfone derivatives during the electrochemical oxidation of dibenzothiophene in acetonitrile. *J. Electroanal. Chem.* 751, 7-14
- [4] Bélanger, D. & Pinson, J. (2011). Electrografting: a powerful method for surface modification. *Chem. Soc. Rev.*, 40 (7), 3995-4048.
- [5] Reifenger, R. Fundamentals of Atomic Force Microscopy. Part I: Foundations. Vol. 4, Edit. World Scientific, Singapore, 2016.

ANÁLISIS ELECTROQUÍMICO DE LA REACCIÓN DE OXIDACIÓN DE METANOL SOBRE NPS DE PT/C Y AU@PT/C

Noemí Roque-de la O, Jorge Iván Aldana-González, Silvia Corona-Avenidaño, Gerardo Vázquez-Huerta (*)

1) Universidad Autónoma Metropolitana-Azcapotzalco, Departamento de Materiales. Av. San Pablo #180, Col. Reynosa-Tamaulipas, C.P. 02200, Ciudad de México. Tel: +52 (55) 53 18 93 56,

e-mail: (*) gvvh@correo.azc.uam.mx.

Este trabajo evalúa la actividad catalítica de nanopartículas (NPs) tipo core-shell, con núcleo de oro y envoltorio de platino soportadas en carbón Vulcan XC-72R (Au@Pt/C) y NPs de Platino soportadas en carbón Vulcan XC-72R (Pt/C) en la reacción de oxidación de metanol (MOR), empleando voltamperometría cíclica y cronoamperometría. A través de la cronoamperometría aplicada en distintas zonas de potencial, se identificaron 3 zonas de potencial (potenciales bajos, intermedios y altos) asociadas a diferentes etapas de la reacción de oxidación de metanol, el análisis muestra que el Au@Pt/C es menos susceptible al envenenamiento por CO en comparación del Pt/C, la disminución del envenenamiento es observable en la segunda zona de potencial (potenciales intermedios).

Introducción

En los últimos años el aumento de la demanda energética, además de la limitada reserva de combustibles fósiles, ha ocasionado la búsqueda de nuevas formas de energía capaces de sustituir al petróleo y sus derivados, entre las cuales se encuentran las celdas de combustible (dispositivos que transforman la energía química en energía eléctrica) [1], ya que presentan eficiencias de hasta del 60 % gracias a que no están regidas por el ciclo de Carnot y además son amigables con el medio ambiente. Entre los diferentes tipos de celdas de combustible, destacan las de metanol directo (DMFC), ya que el metanol es fácil de manejar, transportar, económicamente viable, opera a temperaturas bajas y posee una densidad de energía mucho mayor en comparación de otros combustibles como el hidrógeno. En una DMFC, la reacción involucra la transferencia de $6e^-$ por molécula de metanol cuando es oxidado a CO_2 en el ánodo [2], mientras que la reacción de reducción de oxígeno se lleva a cabo en el cátodo (figura 1).

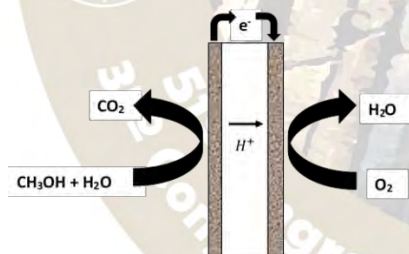
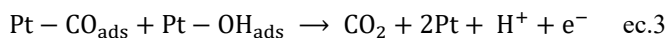
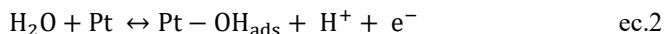
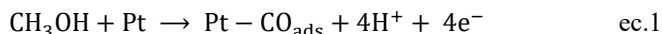


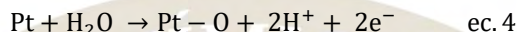
Figura 1. Esquema de una celda de combustible de metanol directo [3].

Por otra parte, se conoce que el Platino (Pt) es un excelente catalizador de la reacción de oxidación de metanol, además de que posee una gran estabilidad química, sin embargo, su alto costo y su baja tolerancia al envenenamiento por CO provoca un bloqueo de sus sitios activos, limitando así su uso; con el fin de resolver este problema se ha buscado sustituir por completo o disminuir el contenido de Pt en estos catalizadores, para esto se han propuesto aleaciones bimetalicas base Pt y base Pd. Una manera de disminuir el Pt es la utilización catalizadores nanoestructurados del tipo núcleo-envoltorio que sitúan al Pt en la superficie de la partícula y el núcleo está constituido de un material (metal de transición) más barato, en la literatura se reportan varias combinaciones: Platino (Pt), paladio (Pd), rutenio (Ru), osmio (Os), plata (Ag), oro (Au) y níquel (Ni), entre otros [4]. Además, debido a que la oxidación de metanol presenta una cinética lenta y es una reacción multielectrónica muchas investigaciones se han centrado en procesos que ocurren durante la oxidación de metanol, así como el diseño del material catalizador más adecuado para el ánodo [6]. La investigación de la MOR puede estudiarse con técnicas electroquímicas de corriente directa

tales como la voltamperometría cíclica (VC) y cronoamperometría (CA). A través del empleo de estas técnicas en conjunto se ha propuesto un mecanismo para la reacción de oxidación de metanol (MOR) [4,5]



La ec.(1) ocurre a bajos potenciales, donde la molécula de metanol pierde cuatro electrones y produce especies intermediarias (entre ellas el CO_{ads}) fuertemente adsorbido; conforme el potencial aumenta el H_2O se disocia en iones OH_{ads} ec.(2) lo cual permite que el CO_{ads} reaccione con los OH_{ads} produciendo CO_2 ec.(3). A potenciales mayores se produce la oxidación de Pt ec.(4) [6]; la cual interfiere en la cinética de oxidación tanto del metanol como del CO_{ads} . [5,6].



En este trabajo se emplea, en conjunto, las técnicas electroquímicas de VC y CA sobre NPs de Pt soportadas en carbón Vulcan XC-72R (Pt/C) y NPs núcleo-envolvente de Au@Pt/C con relación 1:1, para observar su comportamiento electroquímico durante la MOR en distintas regiones de potencial.

Experimentación

La figura 2 muestra el desarrollo experimental seguido en este trabajo.

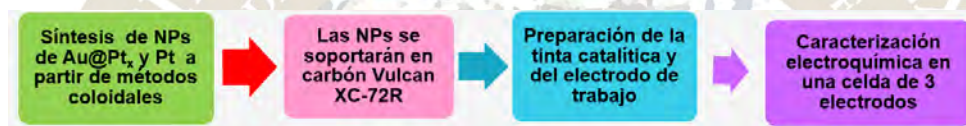


Figura 2. Desarrollo Experimental

Resultados y Discusión

Antes de cualquier medición el electrodo de trabajo fue activado mediante VC a través de 100 ciclos, en una solución 0.5 mol/l de H_2SO_4 , a una velocidad de barrido de 200 mVs^{-1} , en una ventana de potencial de 0.04 a 1.2 V vs RHE, hasta lograr una respuesta reproducible.

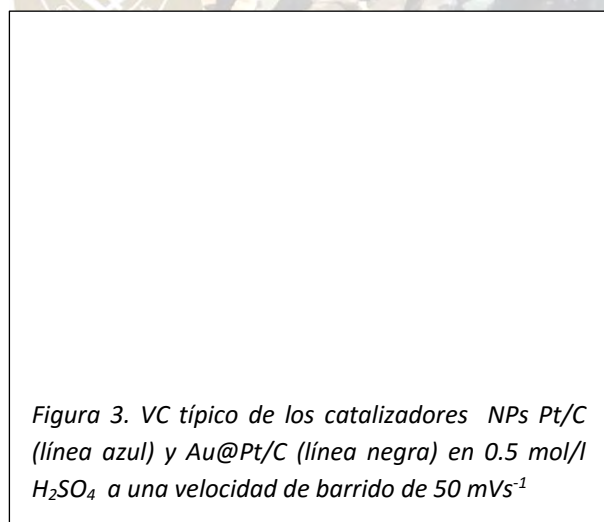


Figura 3. VC típico de los catalizadores NPs Pt/C (línea azul) y Au@Pt/C (línea negra) en 0.5 mol/l H_2SO_4 a una velocidad de barrido de 50 mVs^{-1}

Inmediatamente después se obtiene el voltamperograma típico del catalizador Pt/C, a una velocidad de barrido de potencial de 50 mVs^{-1} (figura 3) en donde se observan las zonas de potencial características de las NPs de Pt/C y Au@Pt/C en el electrolito soporte: a) adsorción de protones y evolución de hidrógeno sobre Pt entre 0.20 a 0.04 vs RHE, b) pico de desorción de protones, c) oxidación de platino y la evolución de oxígeno a partir de $\sim 0.8 \text{ V}$ y d) pico de reducción del óxido de platino. Con el fin de calcular el área real, se utilizó la técnica de adsorción-redisolución anódica de CO, los valores del área real obtenidos fueron utilizados para normalizar los gráficos 4 y 5.

La actividad catalítica de las NPs de Pt/C y Au@Pt/C en la oxidación de metanol se estudió a través de VC en un intervalo de potencial de 0.04 a 1.2 V vs RHE, en una disolución 1 mol/l CH_3OH + 0.5 mol/l H_2SO_4 .

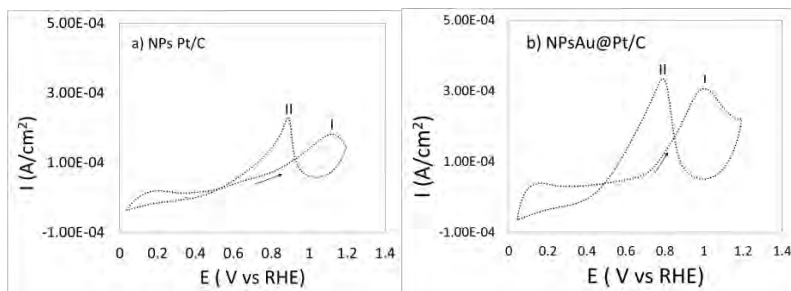


Figura 4. VC típicos de la MOR sobre: a) NPs de Pt/C y b) Au@Pt/C en 1 mol/l CH_3OH + 0.5 mol/l H_2SO_4 , velocidad de barrido 5 mVs^{-1} . Picos (I) pico de oxidación en el barrido de ida, (II) pico de oxidación en el barrido de regreso.

La figura 4 muestra el comportamiento de las NPs de Pt/C (4a) y Au@Pt/C 1:1(4b), ambos voltamperogramas presentan la formación de dos picos de oxidación, uno producido durante el barrido de potencial de ida (I) y el segundo durante el regreso (II). El pico I se presenta entre 0.74V y 1.14V vs RHE para ambos catalizadores; la anchura de este pico de oxidación está asociado directamente con: la oxidación de las moléculas de metanol, los intermediarios formados durante el proceso de oxidación multielectrónico, así como con la formación de óxido de platino superficial [7]; mientras que en el barrido en dirección negativa se forma un pico de oxidación (II) debido a la oxidación de especies intermediarias y adsorbidas que son oxidadas en el barrido de regreso al mismo tiempo que ocurre la regeneración de la superficie de Pt metálico [7]. En base a estas respuestas se fijaron los potenciales a los cuales se realizan las CA (entre 440 y 1200 mV). Las figuras 5 y 6, muestran el comportamiento I vs t de la MOR sobre las NPs de Pt/C y Au@Pt/C, a distintos potenciales durante 300 s.

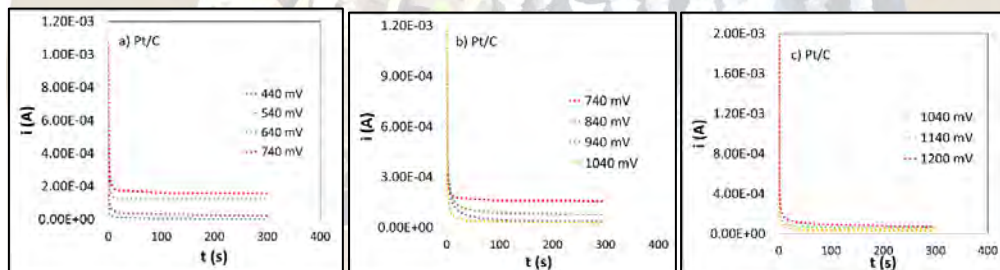


Figura 5. Comportamiento I vs t , a distintos potenciales vs RHE, de NPs de Pt/C en 1 mol/l CH_3OH + 0.5 mol/l H_2SO_4 , a) 440-740 mV, b) 740-1040 mV, c) 1040-1200 mV vs RHE durante 300 s.

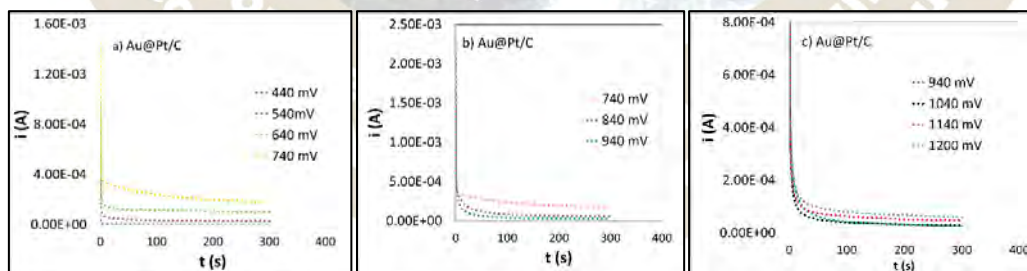


Figura 6. Comportamiento I vs t , a distintos potenciales vs RHE, de NPs de Au@Pt/C en 1 mol/l CH_3OH + 0.5 mol/l H_2SO_4 , a) 440-740 mV, b) 740-1040 mV, c) 1040-1200 mV vs RHE durante 300 s.

La tendencia en ambos catalizadores se pueden dividir en tres zonas de potencial, la primera zona (figuras 5a y 6a) muestra un aumento de la corriente en estado estacionario conforme se incrementa el potencial, posteriormente después de los 740 mV vs RHE (fig.5b y 6b) la corriente disminuye y es mínima en 940 mV vs RHE, en la tercera zona la corriente vuelve a incrementarse y es máxima a 1200 mV vs RHE (fig.5c y 6c). La carga asociada (área bajo la curva I vs t) de las distintas regiones de potencial se muestra en la figura 7.

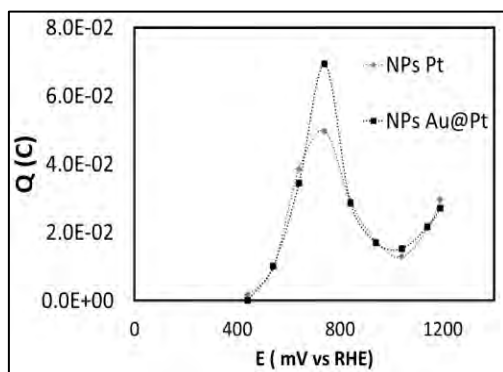


Figura 7. Comportamiento Q vs E en los catalizadores NPs de Pt/C (línea azul) y Au@Pt/C (línea negra)

En la figura 7 se muestra el valor de la carga de oxidación de la MOR a $t = 300$ s, sobre los catalizadores Pt/C (rombos y línea azul) y Au@Pt/C (cuadros y línea negra) respecto del potencial aplicado, a potenciales bajos comienza la oxidación del metanol como se describe en la ec. 1 para formar CO_{ads} , posteriormente en potenciales intermedios, se llega al máximo de carga, lo cual se atribuye a que en esta zona los intermediarios (como el CO_{ads}) reacciona con los OH_{ads} generados, ec. 2, entre $0.6\text{V} < E < 0.9\text{V}$ vs RHE, cabe señalar que en 740 mV vs RHE el catalizador Au@Pt/C genera un valor mayor de Q en comparación del Pt/C, relacionado con la naturaleza del catalizador (Au@Pt/C) lo anterior puede deberse a que la interacción CO-Pt es más débil

en Au@Pt/C. Por último, a potenciales mayores, la oxidación de la superficie del Pt tanto en Pt/C como Au@Pt/C produce un efecto inhibitor de la MOR, ec 3, el efecto desaparece conforme se aumenta el potencial lo cual se ve reflejado en un aumento de la carga en esta región de potencial.

Los catalizadores NPs de Pt/C y Au@Pt/C fueron evaluados a través de VC y CA en la MOR, se encontró que el catalizador Au@Pt/C presenta una mejor actividad catalítica que el Pt/C, del estudio por CA se observan tres comportamientos asociados con distintas zonas de potencial, en la primera hay un incremento de la carga con el potencial relacionado con la deshidrogenación de la molécula de metanol (ec 1), en la segunda zona el catalizador Au@Pt/C genera un valor mayor de Q en comparación del Pt/C, relacionado con la naturaleza del catalizador (Au@Pt/C) lo anterior puede deberse a que la interacción CO-Pt es más débil en Au@Pt/C. Por último, a potenciales mayores, los CO_{ads} se combinan con la formación de OH (ec.3) provocando un aumento de la carga en esta región de potencial.

Referencias

- [1] R. de G. González, A. Robledo. Descripción General de Celdas de Combustible. En Celdas de Combustible; F. J. Rodríguez, O. Solorza, E. Hernández, Eds; Canadá. 17-46 (2010).
- [2] J. Rodríguez, O. Savadogo, A. González. Celdas de Combustible de Consumo Directo de Moléculas Orgánicas. En Celdas de Combustible; F. J. Rodríguez, O. Solorza, E. Hernandez, Eds; Canada. 93-123 (2010).
- [3] Bock, C., MacDougall, B., & Sun, C.-L. Catalysis for Direct Methanol Fuel Cells. In L. Guczi & A. Erdöhelyi (Eds.), Catalysis for Alternative Energy Generation. New York, NY: Springer New York, 369-412 (2012).
- [4] N.V. Long, Y. Yang, C.M. Thi, N.V. Minh, Y. Cao, M. Nogami. The development of mixture, alloy, and core-shell nanocatalysts with nanomaterial supports for energy conversion in low-temperature fuel cells. Nano Energy, 2 [5], 636-676 (2013).
- [5] G.-X. Cai, J.-W. Guo, J. Wang, S. Li. Negative resistance for methanol electro-oxidation on platinum/carbon (Pt/C) catalyst investigated by an electrochemical impedance spectroscopy. Journal of Power Sources, 276, 279-290 (2015).
- [6] I-M. Hsing, X. Wang, Y.-J. Leng. Electrochemical Impedance Studies of Methanol Electro-oxidation on Pt/C Thin Film Electrode. Journal of the Electrochemical Society, 149 [5], A615-A621 (2002).
- [7] F. Seland, R. Tunold, D. A. Harrington. Impedance study of methanol oxidation on platinum electrodes. Electrochimica Acta, 51 [18], 3827-3840 (2006).

EVALUACIÓN ELECTROQUÍMICA DEL ÁCIDO LINOLEICO COMO INHIBIDOR DE LA CORROSIÓN EN EL ACERO API 5L X70

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 del ácido linoleico como inhibidor de la corrosión en el acero API 5L X52 inmerso en 3% NaCl + CO₂, demostrando que cuando se adicionan las diferentes ppm al medio corrosivo incrementó el valor de la Zreal, lo cual indica que disminuye el proceso de corrosión.

INTRODUCCIÓN

Los compuestos orgánicos son uno de los métodos más utilizados como inhibidores de la corrosión ácida en varios procesos industriales como la limpieza, la acidificación de los pozos de petróleo, entre otros. [1]

Recientemente la aplicación de extractos de plantas en acero al carbono en solución ácida se menciona en la literatura como: Artemisia Mesatlantica [2], extracto de hoja de olivo [3], Ficus hispida [4], Salvia aucheri [5], Nigella sativa L. [6], watermelon [7], Musa paradisiaca [8], Salvia officinalis [9], entre otros; para disminuir el proceso de corrosión debido a que al ser agregados en diferentes concentraciones muestran efectividad.

Una desventaja que tienen estos extractos es que tienen diversas mezclas de compuestos orgánicos y en algunos casos no se sabe cuál es la molécula orgánica que está inhibiendo el proceso de corrosión.

Bajo estas observaciones se buscó a otra planta como es la **Chía** (*Salvia hispánica* L.) que pertenece a la familia de las *Lamiaceae*. *Se ha reportado que* la chía es una fuente de ácidos grasos esenciales en la nutrición humana [1]. Las semillas están constituidas entre un 32 a 39% por aceites (ácidos grasos poli-insaturados) que se denominan ácidos grasos esenciales (AGE), los cuales son los ácidos grasos Omega-3 (ácido α -linolénico y sus derivados de cadena larga) y los ácidos grasos Omega-6, cuyo precursor es el ácido linoleico [2] y son muy importantes para la nutrición humana.

Debido a que el ácido linoleico se encuentra en mayor proporción en la planta de la Chia se propone para ser utilizado como inhibidor de la corrosión, ya que estructuralmente está formado por una cadena de 18 carbonos con 3 dobles enlaces en las posiciones 9, 12 y 15, así como heteroátomos con pares de electrones libres (oxígeno) que son importantes para que puedan adsorberse a la superficie metálica y presenta propiedades de antioxidante.



Figura 1. Estructura Química del Ácido linoleico

Discusión de los resultados

La Figura 2 muestra el diagrama de Nyquist en condiciones estáticas empleando el ácido linoleico como inhibidor de la corrosión, en el cual se puede observar que muestra un aumento continuo en el valor de Zreal alcanzando valores máximos de $\sim 810 \Omega \text{cm}^2$, además el semicírculo está alargado lo cual se atribuye a que hay dos procesos involucrados uno relacionado a la resistencia a la transferencia de carga y el otro a las moléculas del inhibidor.

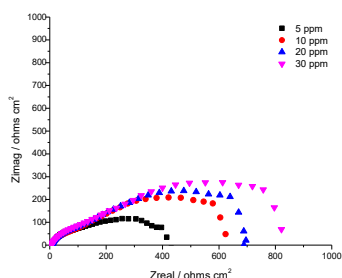


Figura 2. Diagrama de Nyquist del ácido linoleico evaluado como inhibidor de la corrosión a diferentes concentraciones en el acero API 5L X70 inmerso en 3% NaCl + CO₂

Posteriormente con los circuitos eléctricos equivalentes se realizó el ajuste de los diagramas de impedancia mostrados en la figura 3, para obtener las resistencias correspondientes y así calcular la eficiencia de inhibición. La figura 4a es utilizada cuando al sistema no se le agrega inhibidor y la figura 4b corresponde cuando se le han adicionado las diferentes concentraciones del inhibidor.



Figura 3. Circuitos eléctricos equivalentes utilizados en el sistema sin y con inhibidor

En los parámetros electroquímicos obtenidos del ajuste de datos experimentales con los circuitos equivalente mostrados anteriormente se puede notar que el valor de la capacitancia de la doble capa electroquímica (Cdl) disminuye cuando se agrega más concentración del inhibidor, lo que se atribuye al desplazamiento de las moléculas del agua y etanol con la adsorción de las moléculas del ácido linoleico, y la resistencia a la transferencia de carga incrementa lo cual indica que disminuye la velocidad de corrosión.

Tabla 1. Parámetros electroquímicos del ácido linoleico como inhibidor de la corrosión inmerso en 3 % NaCl + CO₂ a 0 rpm

C/ppm	Rs / Ω cm ²	n	Cdl / μF cm ²	Rtc / Ω cm ²	Rmol / Ω cm ²	EI / %
0	0.87	0.80	350.99	83.00	-	-
5	5.78	0.83	123.869	292.30	139.40	80.77
10	5.72	0.77	95.410	547.60	154.50	88.18
20	5.87	0.78	83.609	565.30	185.20	88.94
50	5.96	0.80	67.240	653.50	220.20	90.50

Materiales y Métodos

Se preparó una disolución 0.01 M de ácido linoleico (pureza 99%, Aldrich) disuelta en metanol. Posteriormente, se agregaron las concentraciones de 5, 10, 20 y 50 ppm del inhibidor en la solución de corrosiva 3 % p/v NaCl saturada con dióxido de carbono (CO₂) obteniendo un pH=3.3, utilizando un equipo Gill AC aplicando un potencial sinusoidal de ±10 mV en un intervalo de frecuencia (10⁻¹ Hz a 10⁴ Hz) en una celda electroquímica de tres electrodos: el electrodo de trabajo fue: acero 1018 utilizando un cilindro rotatorio (ASTM G185) a diferentes velocidades de rotación como son: 0, 100 y 500 rpm, el 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 4.52 cm².

CONCLUSIONES

Los resultados mediante Espectroscopia de impedancia electroquímica demostraron que el ácido linoleico como inhibidor de la corrosión provee buena efectividad contra la corrosión en condiciones estáticas en 3% NaCl + CO₂.

Agradecimientos

AEV agradece a DGAPA por la beca posdoctoral y FJRG al proyecto CONACyT No. 239938 por los recursos obtenidos. Y los autores agradecen al SNI por el nombramiento otorgado.

Bibliografía

- [1] P. Singh, M. M. Janusik, P. Slovensky, M.A. Quraishi, Nicotinonitriles as green corrosion inhibitors for mild steel in hydrochloric acid: Electrochemical, computational and surface morphological studies, *Journal of Molecular Liquids*, 220, (2016), 71-81
- [2] K. Boumhara, M. Tabyaoui, C. Jama, F. Bentiss [Artemisia Mesatlantica essential oil as green inhibitor for carbon steel corrosion in 1 M HCl solution: Electrochemical and XPS investigations](#), *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 29, (2015), 146-155
- [3] C. Rahal, M. Masmoudi, R. Abdelhedi, R. Sabot, M. Jeannin, M. Bouaziz, P. Refait, Olive leaf extract as natural corrosion inhibitor for pure copper in 0.5 M NaCl solution: A study by voltammetry around OCP, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 769 (2016) 53–61
- [4] P. Muthukrishnan, P. Prakash, B. Jeyaprabha, K. Shankar, Stigmasterol extracted from *Ficus hispida* leaves as a green inhibitor for the mild steel corrosion in 1 M HCl solution, 2015
- [5] M. Znini, L. Majidi, A. Bouyanzer, J. Paolini, J.-M. Desjobert, J. Costa, B. Hammouti, Essential oil of *Salvia aucheri mesatlantica* as a Green inhibitor for the corrosion of steel in 0.5 M H₂SO₄, *Arabian Journal of Chemistry* (2012) 5, 467–474
- [6] L. M. Chelloulia, D. Chebabea, A. Dermaja, H. Erramlia, N. Bettacha, N. Hajjajia, M.P. Casalettob,*, C. Cirrioneb, A. Priviterab, A. Srhirc Corrosion inhibition of iron in acidic solution by a green formulation derived from *Nigella sativa*, *Electrochimica Acta* 204 (2016) 50–59
- [7] N.A. Odewunmi, S.A. Umoren, Z.M. Gasem, Watermelon waste products as green corrosion inhibitors for mild Steel in HCl solution, *Journal of Environmental Chemical Engineering* 3 (2015) 286–296
- [8] G. Ji, S. Anjum, S. Sundaram, R. Prakash, *Musa paradisiaca* peel extract as green corrosion inhibitor for mild Steel in HCl solution, *Corrosion Science* 90 (2015) 107–117
- [9] N. Soltani, N. Tavakkoli, M. Khayatkashani, M. Reza Jalali, A. Mosavizade, Green approach to corrosion inhibition of 304 stainless steel in hydrochloric acid solution by the extract of *Salvia officinalis* leaves, *Corrosion Science* 62 (2012) 122–135
- [10] A. A. Bushway, P. R. Belya, R. J. Bushway.. Chia seed as a Source of Oil, Polysaccharide, and Protein. *Journal of Food Science* 46(1981)1349-1356.
- [11] H.S. Hentry, M. Mittleman, P.R. McCrohan. Introducción de la Chía y la goma de tragacanto en los Estados Unidos. pp. 252-256 in: J. Janick y J. E. Simon (eds.), *Avances en Cosechas Nuevas*. Prensa de la Madera, Portland, Ohio. (1990).

ÁLOE VERA COMO INHIBIDOR DE CORROSIÓN DEL ACERO AL CARBONO EN SOLUCIONES SALINO-ACÉTICAS

Francisco Javier Rodríguez Gómez, Araceli Espinoza Vázquez, Liliana Rodríguez Caceiros

Facultad de Química, Departamento de Ingeniería Metalúrgica, Universidad Nacional Autónoma de México, C.U., Distrito Federal, 04510

RESUMEN

El *Áloe Vera* a 50 y 100 ppm en modo estático actúa correctamente como inhibidor de corrosión. A esas condiciones la EI determinada fue mayor al 93% para ambos casos. Las condiciones de flujo turbulento disminuyen la eficiencia de inhibición del *Áloe Vera*, debido a la disminución del transporte de las moléculas de inhibidor desde el seno de la solución hacia la superficie del electrodo, desfavoreciendo el fenómeno de adsorción.

INTRODUCCIÓN

La corrosión puede ser definida como la destrucción o deterioro de las propiedades de un material debido a su interacción con su entorno. [1] La velocidad a la que un material se degrada puede ser lenta y continua o bien, relativamente rápida y discontinua; todo dependiendo del ambiente donde este se encuentre. A medida que pasa el tiempo se va creando una capa fina de material en la superficie, que va formándose inicialmente como manchas hasta que llegan a aparecer imperfecciones en la superficie del material (metálico o cerámico) [2].

En trabajos previos [3] se ha establecido que los medios ácidos (en presencia de ácido acético y cloruros) provocan una competencia por los sitios de adsorción impidiendo un buen desempeño como inhibidores de corrosión. Sin embargo, los esfuerzos se ven encaminados hacia encontrar aquellos compuestos que presenten una mayor coordinación con el metal, pero que los productos generados no sean solubles.

El uso de inhibidores de corrosión ha proporcionado, por mucho tiempo, una solución a los daños ocasionados por la corrosión en la industria petrolera. Sin embargo, debido a la gran cantidad de ambientes corrosivos, la selección de un inhibidor de corrosión es un trabajo duro. El número de diferentes inhibidores disponibles es muy grande y la elección dependerá del metal que se protegerá, de la naturaleza del ambiente corrosivo y de las condiciones de operación a las que se encuentran sometidos [5].

En la última década el uso de extractos de plantas se ha aplicado cada vez con más frecuencia, al poseer grupos funcionales de la química orgánica, ya que tienen propiedades anticorrosivas para diversas aleaciones [6-8].

Estos inhibidores son biodegradables y no contienen metales pesados u otros compuestos tóxicos. Algunos grupos de investigación han reportado el uso exitoso de sustancias de origen natural para inhibir la corrosión de metales en medio ácido y alcalino [9]. Una de las plantas que ha demostrado tener amplios usos en la industria alimentaria, farmacéutica y cosmética [10], además como inhibidor de la corrosión es el *Aloe vera* (figura 1); así mismo, la parte que más se usa de esta planta es el gel, debido a sus propiedades funcionales, antioxidantes y terapéuticas. Un adecuado aprovechamiento de la planta, está asociado al contenido de sus componentes bioactivos, microestructura y los métodos para preservar y estabilizar los productos obtenidos a partir del gel.



Figura 1. Aloe vera obtenido de la sábila

Discusión de los resultados

En el diagrama de Nyquist de la Figura 2 se puede ver que para las diferentes concentraciones de inhibidor trabajadas se tienen semicírculos bien definidos que se relacionan con la resistencia a la transferencia de carga (diámetro de semicírculo) con respecto a la curva testigo (0 ppm), que, comparados con un circuito

eléctrico de una resistencia y un capacitor en paralelo, concuerdan con un comportamiento capacitivo [24,25]. En la figura 2b con 50 y 100 ppm de inhibidor se puede apreciar cierto comportamiento que forma una especie de bucle, mejor conocido como “loop” inductivo (semicírculo a bajas frecuencias), el cual se atribuye a los procesos de relajación obtenidos por la adsorción del inhibidor o de alguna especie en la superficie del electrodo. Es decir, el comportamiento inductivo a bajas frecuencias se debe probablemente a las especies adsorbidas, las cuales no permiten que la corriente varíe bruscamente. Este fenómeno es característico del efecto de adsorción de una película en la superficie del metal. En la figura 2c, correspondiente a una velocidad de 500 rpm, se puede observar el mismo comportamiento, es decir, que a mayor concentración incrementa el diámetro del semicírculo, pero este parámetro es menor que a la velocidad de 100 rpm, lo cual se atribuye que esta dinámica de flujo las moléculas del Aloe Vera adsorbidas son arrancadas (desorbidas) con esta velocidad.

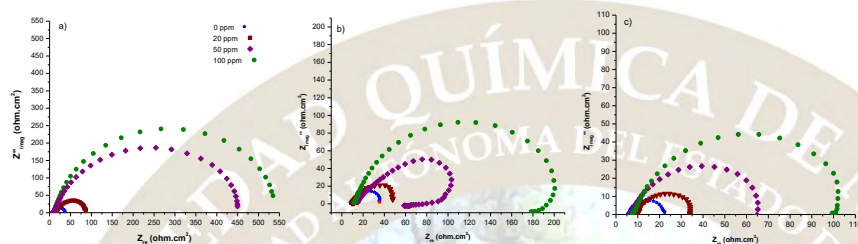


Figura 2. Diagrama de Nyquist para un acero al carbono SAE 1018 inmerso en una solución de tipo NACE TM 0177 (NaCl 5% en peso y CH₃COOH glacial 0.5 % en peso) a diferentes velocidades de rotación

En la figura 3, se puede observar que conforme se incrementa la velocidad de rotación en el sistema la eficiencia disminuye. Sin embargo, a una velocidad de 100 y 500 rpm no se presenta un gran cambio, lo que puede significar que este incremento de velocidad no afecta tanto en el sistema; es decir, que la película formada sobre el electrodo de trabajo aún logra mantenerse adsorbida sobre la superficie de este. Caso contrario ocurre a 1000 rpm donde se puede ver un considerable descenso de la eficiencia de inhibición con respecto a las demás velocidades, ya que los productos que podrían acumularse y minimizar de alguna forma la corrosión sobre la superficie metálica son completamente separados de esta a esa velocidad.

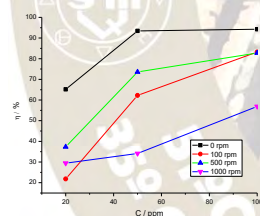


Figura 3. Variación de la eficiencia de inhibición del Aloe Vera como inhibidor de la corrosión para el acero 1018 inmerso en medio salino-acético

Materiales y Métodos

Se empleó una solución salina-acética para lograr la siguiente composición: 5.0 wt% NaCl y 0.5 wt% CH₃COOH glacial en agua destilada (norma NACE TM0177-86). El pH con el que se trabajó durante toda la experimentación fue de 3. Se realizó un barrido de concentraciones de 20, 50 y 100 ppm del gel Aloe Vera empleando un electrodo de cilindro rotatorio de la marca Pine, el cual a su vez se encontraba conectado a un potenciostato GillAc, cuyo software asociado es ACM Instruments en el canal Parallel-4-Sequencer. Mediante la Técnica de espectroscopia de impedancia electroquímica se empleó un rango de frecuencias de 10 kHz a 10 mHz, se hicieron 60 lecturas por prueba (60 puntos para cada semicírculo) empleando una celda electroquímica de 3 electrodos: como electrodo de trabajo el acero AISI 1018, el contraelectrodo de grafito y el electrodo de referencia de Ag / Ag Cl saturado, evaluando velocidades de rotación de 0, 100, 500 y 1000 rpm.

CONCLUSIONES

Se pudo observar que la concentración óptima del inhibidor empleado de Aloe Vera, para cualquier condición hidrodinámica es de 100 ppm. A pesar de haber mostrado buenos resultados el inhibidor, únicamente cumple con la eficiencia requerida por la norma NRF-005-PEMEX-2009 a 0 rpm obteniéndose

una EI del 94.78% con 100 ppm y de 93.76% con 50 ppm de inhibidor. En condiciones hidrodinámicas las máximas eficiencias obtenidas fueron de 83.25% a 100 rpm, 82.77% a 500 rpm, 56.89% a 1 000 ppm.

Agradecimientos

Los autores agradecen al proyecto CONACyT No. 239938 por los recursos otorgados, AEV agradece a DGAPA por la beca posdoctoral. AEV y FJRG al SNI por el nombramiento otorgado.

Bibliografía

- [1] R. G. Kelly, J. R. Scully, David W. Shoesmith, Rudolph G. Buchheit, "Electrochemical Techniques in Corrosion Science and Engineering", New York-Basel, (2002), pág. 21 – 24.
- [2] F. Flora y G. Dolores Cristal, "Corrosión de materiales metálicos", 3° Edición, México, (1993), pág. 22 – 26.
- [3] R. Cabrera Sierra, E. Sosa M., T. Oropeza, I. González, "Electrochemical Study on Carbon Steel corrosion process in alkaline sour medium" *Electrochim Acta* Vol. 47, (2002), pág. 13, 14.
- [4] J. A. González, "Teoría y Práctica de la lucha contra la corrosión", McGraw Hill, 1° Edición, New York, (1978), pág. 236.
- [5] J. O. Alvarado Cortés, "Selección Electroquímica de Compuestos Orgánicos como Inhibidores de Corrosión en Medio Ácido", Tesis de Ingeniería, ICBI, (2006), pág. 25.
- [6] B.E. Amitha Rani and Bharathi Bai J. Basu "Green Inhibitors for Corrosion Protection of Metals and Alloys: An Overview", *International Journal of Corrosion*, (2012), pág. 2.
- [7] B. M. Praveen and T.V. Venkatesha, "Mentol as Corrosion Inhibitor for Steel" *Int. Journal of Electrochemical Science*, 4, (2009), pág. 267 – 275.
- [8] R. García Inzunza, "Inhibidores de Corrosión de Acero en Medios Ácidos a partir de Extractos Naturales", Tesis Doctoral, Universidad Autónoma de Baja California, (2014), pág. 132, 146.
- [9] K. K. Alaneme, S. J. Olusegun, O. T. Adelowo, Corrosión inhibition and adsorption mechanism studies of *Hunteria umbellata* seed husk extracts on mild steel immersed in acidic solutions, *Alexandria Engineering Journal*, 55 (1), (2016), 673-681
- [10] P. Mourya, S. Banerjee, M.M. Singh, Corrosion inhibition of mild steel in acidic solution by *Tagetes erecta* (Marigold flower) extract as a green inhibitor, *Corrosion Science*, 85, (2014) 352-363

51° Congreso Mexicano de Química
35° Congreso Nacional de Educación Química
Pachuca, Hidalgo 2016

CARACTERIZACIÓN DE MEMBRANAS MODIFICADAS CON IMPREGNACIONES ELECTROQUÍMICAS DE PANI DE DIFERENTE CARÁCTER REDOX

A. Montes-Rojas¹, M. Flor-Pelayo¹, L. M. Torres-Rodríguez¹, N. B. Jiménez Chaves¹, B. Yañez Soto²

1. Laboratorio de Electroquímica, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Autónoma de San Luis Potosí, Av. Dr. Manuel Nava No. 6, Zona Universitaria, C.P. 78210, San Luis Potosí, S.L.P. México

2. Instituto de Física, Universidad Autónoma de San Luis Potosí, Av. Manuel Nava No. 6, Zona Universitaria, C. P. 78290, San Luis Potosí, S.L.P. México

antonio.montes@uaslp.mx

Resumen

Abordamos el efecto del estado redox de impregnaciones electroquímicas de polianilina (PAni) sobre las propiedades de las membranas selectivas. Este trabajo ha permitido conocer que la selectividad (número de transporte del contraion) es función de la forma química predominante de la PAni. Así, si la PAni está reducida entonces su número de transporte es bajo, debido a la alta rugosidad de la impregnación y por consiguiente está caracterizada por una hidrofobicidad alta. Por el contrario si la PAni posee un carácter oxidado, entonces posee una baja rugosidad y un alto carácter hidrófilo.

Introducción

Las membranas de intercambio iónico (MII) son materiales con propiedades particulares que se emplean en diversos dominios, en los cuales se les exige una alta selectividad y una alta resistencia al ensuciamiento [1].

Entre las estrategias que se proponen para afrontar estos dos retos se encuentra la modificación de una o de las dos caras de la membrana con polianilina (PAni), ya que este material posee tres formas químicas cuyas propiedades son muy diferentes. Por ejemplo, la conductividad eléctrica de este material puede aumentar hasta nueve órdenes de magnitud cuando se encuentra en contacto con soluciones de pH inferiores a 2; sin embargo, para que la PAni sea conductora debe doparse [2].

En estudios recientes [3] se ha podido poner en evidencia el papel que juegan tanto la estructura de los depósitos como el balance hidrófilo/hidrófobo de las diferentes formas químicas de la PAni sobre la selectividad de membranas modificadas.

De acuerdo con estos estudios, el aumento en la selectividad en la membrana con PAni reducida (PAni_{red}) está relacionado con su morfología, ya que si la PAni está reducida posee canales más cerrados que cuando la PAni está oxidada. De acuerdo con estos estudios, se ha podido conocer que si el diámetro de los poros se incrementa, entonces la exclusión de Donnan se vuelve menos efectiva debido a que la cantidad creciente de solución contenida en ellos facilita que las especies de cualquier signo (contraiones y coiones incluidos) presentes en esa porción de solución puedan moverse libremente atravesándolos. Por el contrario, en canales más angostos, la exclusión de los coiones es más efectiva y por tanto solo pasarán los contraiones.

Particularmente, en las investigaciones que se han llevado a cabo hasta ahora, se ha empleado la polianilina PAni para maximizar las propiedades de transporte de las membranas selectivas, pero aún no es clara la función que desempeñan sus diferentes formas químicas en dichas propiedades.

El objetivo que se ha propuesto en este trabajo es modificar electroquímicamente membranas comerciales AFX con depósitos de polianilina de diferente condición redox y determinar algunas propiedades de transporte de estas membranas.

Materiales y metodología experimental

Se utilizaron cortes circulares de una pulgada de diámetro de una membrana de intercambio aniónico denominada AFX por el proveedor (Tokuyama Soda Co. Ltd. Japan). Esta membrana es homogénea y contiene grupos NR₃⁺ como cargas fijas.

La solución de anilina utilizada para la modificación de las membranas se preparó a partir de anilina grado reactivo marca SIGMA, la cual fue destilada y guardada en refrigeración antes de usarse, de H₂SO₄ al 97% de pureza marca Fermont y de agua desionizada de 18 MΩ cm de resistividad. La concentración de anilina fue de 0.1 M en H₂SO₄ 1 M.

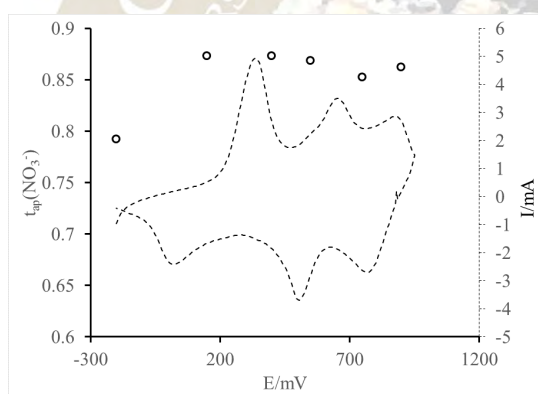
La impregnación de PANi se realizó al imponer una corriente constante de 0.4 mA, durante 5 minutos a una membrana adherida a un electrodo de pasta de carbón en contacto con una solución de anilina, como se ha descrito en la bibliografía [4].

La asignación de la condición redox de las impregnaciones de PANi en las membranas se realizó al imponerle durante 20 minutos un pulso de potencial (E_{ap}) entre -200 mV y 900 mV. Finalmente, los cortes de membrana fueron guardados en una solución de NaCl 0.1 M antes de caracterizarlas.

Para caracterizar las propiedades de transporte de las membranas modificadas de diferente condición redox se obtuvieron el número de transporte aparente (t_{ap}) del contraión, la capacidad de intercambio iónico (CII) y el ángulo de contacto. Las metodologías empleadas para obtener dichos parámetros se describen en las referencias 3 y 5.

Resultados

En la **Figura 1**, se presentan los valores del número de transporte aparente del contraión en función del potencial aplicado a las impregnaciones de PANi sobre las membranas de intercambio iónico.



2016
Pachuca, Hidalgo

Figura 1. Número de transporte aparente del contraión ($t_{ap}(\text{NO}_3^-)$) en función del potencial aplicado a la impregnación de PANi.

De acuerdo con la información existente [2, 6], cuando la PANi se encuentra en la forma reducida (leucoemeraldina) posee una superficie más ondulada y nodulosa, en virtud a las interacciones atractivas, a través de puentes de hidrogeno, entre los grupos R-NH-R existentes en las cadenas. Estas características hacen que la impregnación posea poros más amplios en los que se pueda alojar solución y por lo tanto más coiones (Na^+) pueden atravesar a la membrana. Esta es la situación cuando se le aplica un pulso de potencial a la PANi de -200 mV, lo que lleva a un número de transporte del nitrato próximo a 0.8.

Si el pulso de potencial aplicado a la impregnación de PANi se localiza en los alrededores del pico menos anódico, entonces se está produciendo la transición entre la leucoemeraldina y la emeraldina protonada. Esto lleva a que las impregnaciones sean más lisas y más compactas debido a las repulsiones entre las cargas desarrolladas en el polímero; sin embargo, debe señalarse que la impregnación no forma una pared positiva, debido a que la cantidad de cargas positivas desarrolladas es baja ya que se puede dar la formación de la emeraldina base (la cual no está protonada). Estas características de las impregnaciones son las que producen poros más cerrados en ellos y por tanto a una mayor y más efectiva exclusión de los coiones, lo que se refleja en números de transporte entre 0.85 y 0.90.

En el caso en que el pulso de potencial aplicado a la PANi se encuentre en las cercanías del pico más anódico, entonces se estará produciendo la oxidación progresiva pero incompleta de la emeraldina en pernigranilina. Esto lleva a más creación de cargas positivas y por consecuencia a impregnaciones más

compactas con canales más cerrados. Esto traería que la exclusión del coion fuese más efectiva respecto a todos los casos de potenciales más positivos aplicado.

Este comportamiento está respaldado por la CII de los diferentes tipos de membranas, ya que cuando se impone un potencial de -200 mV a la PANi la CII de la membrana es de 2.48 mM/g, y cuando el pulso de potencial ronda la zona del pico menos anódico, los valores de CII tienen un ligero incremento para situarse en valores prácticamente constantes: 2.53 (150 mV), 2.52 (400 mV) y 2.50 (600 mV).

Por otra parte si el pulso de potencial se sitúa en la zona de potencial del pico más anódico, entonces la CII aumenta progresivamente conforme el pulso de potencial aplicado es más positivo: 2.70 (700 mV) y 2.98 (900 mV). Como se aprecia claramente, a medida que se le impone un potencial más anódico al depósito de PANi el carácter oxidado va incrementándose, lo que trae un incremento de la CII y un mayor número de transporte del nitrato. Adicionalmente a esto, si se considera que la variada naturaleza química de la PANi, relacionada con el pulso de potencial aplicada a la misma, confiere a la membrana modificada un balance particular de hidrofobicidad/hidrofilicidad de su superficie, entonces se observa que el número de transporte mas bajo corresponde a la membrana reducida, la cual presenta un ángulo de contacto de 83.35 ± 0.12 ; mientras que el número de transporte más alto está asociado a la más oxidada, la cual posee un ángulo de contacto de 71.22 ± 0.19 . De esta forma la membrana con la PANi reducida ofrece una superficie más hidrofóbica al nitrato que la membrana mas oxidada.

Conclusiones

Este trabajo ha permitido conocer que las membranas modificadas con impregnaciones de PANi de diferente condición redox afectan sus propiedades de selectividad, en virtud a que si la PANi que posee un carácter reducido, entonces presenta la más baja selectividad, posiblemente debido a que la leucoemeraldina (forma reducida de la PANi) poseen canales más amplios. Adicionalmente, a medida que la PANi posee un carácter más oxidado, la forma química presente en el polímero evoluciona de la leucoemeraldina a la emeraldina protonada, y si su carácter es más anódico, entonces pasa de emeraldina en pernigranilina. Estas últimas formas de la PANi poseen canales más angostos, los cuales excluyen más efectivamente al coion y por lo tanto ven incrementada su selectividad.

Agradecimientos: Se agradece el financiamiento al presente proyecto por los fondos de la SEP correspondientes al apoyo de los Cuerpos Académicos.

Referencias

- [1]. V. Kochkodan, N. Hilalpara, *Desalination* 356 (2015) 187–207.
- [2]. M. Wan, *Conducting Polymers with Micro or Nanometer Structure*, p. 27, Springer, 2008.
- [3]. N. B. Jimenez Chavez, Tesis de Maestría en Ciencias Químicas, UASLP (2016).
- [4]. A. Montes, Y. Olivares, L. M. Torres, *J. Membr. Sci.*, 300 (2007) 2
- [5]. J. A. Quezada-Renteria, Tesis de Maestría en Ciencias Químicas, UASLP (2014).
- [6]. J. G. Ávila Rodríguez, Tesis de Maestría en Ciencias Químicas, UASLP (2012).

DETERMINACIÓN DE LA CONSTANTE DE ASOCIACIÓN DEL COMPLEJO DE CAPSAICINA CON B-CICLODEXTRINA BASADA EN SU CINÉTICA DE ELECTROOXIDACIÓN SEGUIDA POR ESPECTROSCOPIA DE UV-VIS

Juan Francisco Ramírez-Martínez, Alejandra Vega-Escamilla, Luz María Torres-Rodríguez*

Laboratorio de Electroquímica, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Autónoma de San Luis Potosí, Avenida Manuel Nava No. 6, Zona Universitaria, C.P 78210, San Luis Potosí, S. L.P, México

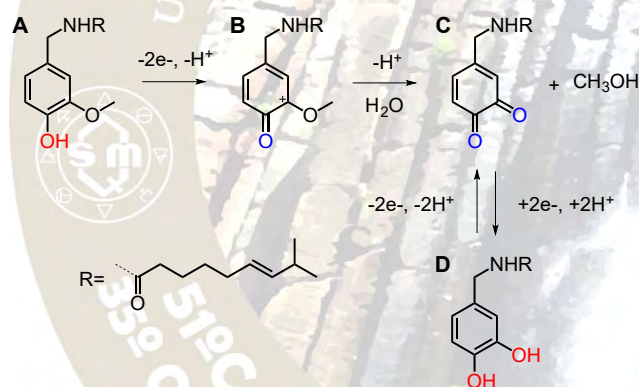
*E-mail: luzmaria@uaslp.mx

Resumen

En este trabajo se desarrolló un método para determinar la constante de complejación entre la capsaicina (CP) y la β -ciclodextrina (β -CD). El método se basó en un estudio cinético de la electrooxidación de CP en presencia de distintas concentraciones de β -CD monitoreada por UV-Vis. La cinética de oxidación de la CP sigue una cinética de primer orden. Las constantes de velocidad obtenidas, fueron ajustadas a un modelo adaptado de la ecuación de Lineweaver-Burk. De acuerdo al ajuste se obtuvo una constante de 43.5 mM^{-1} .

Introducción

La capsaicina (CP, Esquema 1 compuesto A) es el principal agente pungente presente en los chiles además de ser un antioxidante natural.



2016
Pachuca, Hidalgo

Esquema 1. Reacción de oxidación de la capsaicina y de sus derivados llevadas a cabo en un proceso electroquímico.

Por otra parte, la β -ciclodextrina es un compuesto macrocíclico formado por siete unidades de glucosa unidas en forma de anillo, cuyo exterior es hidrofóbico y el interior hidrofílico. Estas características estructurales de la β -CD permiten la formación de complejos de inclusión con diferentes compuestos, entre ellos la CP. Estos complejos han sido empleados para incrementar la solubilidad de los pesticidas biológicos elaborados a partir de CP (Shen et al., 2012), para incrementar el tiempo de pungencia de un chile (Domínguez et al., 2015) y favorecer la incorporación de CP a la piel (Zi et al., 2008) en diferentes tratamientos contra el reumatismo. Una manera de determinar la estabilidad del complejo es cuantificando la constante de inclusión (K). El valor de K cambia con las condiciones del medio. Por lo que es muy importante el valor de este parámetro. Aunque generalmente el método más empleado es el espectroscópico (UV-Vis), este no se ha usado porque el espectro de la capsaicina y la capsaicina acomplejada es prácticamente el mismo, por lo que se ha tenido que recurrir a otras técnicas como solubilidad o resonancia magnética nuclear (Kremer and Lutzen, 2014), las cuales tienen la desventaja de ser métodos que requieren de muchos pasos o equipo sumamente costosos.

En este trabajo proponemos un método basado en la cinética de electrooxidación de capsaicina en presencia (varias concentraciones) y ausencia de β -CD asistida por espectroscopia UV-vis para determinar la constante de asociación del complejo CP--- β -CD. La capsaicina al ser oxidada electroquímicamente puede generar estructuras con una unidad de catecol, el cual tiene un espectro de UV-vis diferente al del complejo y, por tanto, se puede evidenciar los cambios espectrofotométricos. A partir de la evolución de la constante de velocidad de oxidación con la proporción de β -CD, es posible determinar la constante de asociación del complejo por medio del tratamiento matemático adecuado (Jacobson, GA, 2005; Afkhami and Khalafi, 2007).

Materiales y métodos

Para determinar el potencial de oxidación de CP (0.05 mM) se realizó voltamperometría cíclica en un potenciostato galvanostato BASi Epsilon-EC, empleando como electrolito soporte HClO₄ 1M. Los experimentos de cronoamperometría se realizaron empleando CP con diferentes concentraciones de β -CD, durante el proceso de electrooxidación se monitoreo los cambios espectrofotométricos por medio de UV-Vis (Thermo Scientific Genesys 10S, software VisionLite) en un rango de 220 a 300 nm. Para los experimentos de cronoamperometría se tomaron 3 mL de la muestra preparada y se colocaron en la celda electroquímica con agitación continua y se aplicó un potencial constante de 800 mV durante 180 min.

Todos los experimentos electroquímicos se realizaron en atmósfera de N₂. En la celda electroquímica con la muestra preparada se utilizó como electrodo de trabajo una lámina de Pt de 2 cm², un electrodo de referencia de Ag/AgCl y un alambre de Pt como electrodo auxiliar.

Discusión de resultados

El primer paso de este trabajo fue determinar el potencial de oxidación de la CP en un electrodo de platino, el voltamperograma (Figura 1A) presentó un comportamiento similar al de la literatura (Kachooangi R.T. et al., 2008). A partir de estos datos se estableció un potencial de oxidación de 0.8 V.

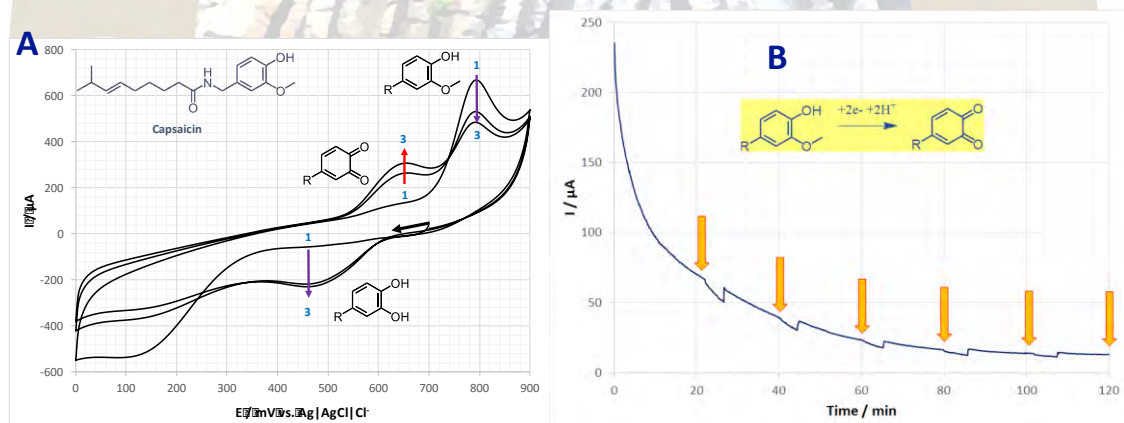


Figura 1. Comportamiento electroquímico de una solución $186 \times 10^{-6} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de capsaicina en $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de HClO₄

A) Estudio potenciodinámico $v = 50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, los números 1 y 3 indican el número de ciclo. B) Estudio cronoamperométrico $E_{\text{hold}} = 800 \text{ mV}$. Las flechas indican el momento donde se tomó muestra del seno de la solución (cada 20 min), para realizar el estudio espectroscópico y luego de 4 min se adiciono nuevamente a la celda electroquímica.

Los espectros de UV-Vis obtenidos en ausencia y presencia de CP son mostrados en la Figura 2. Se observa que a medida que el tiempo aumenta la absorbancia a 260 nm aumenta (Figura 2B) hasta alcanzar un valor constante, lo cual implica un incremento del compuesto oxidado. Estos datos se ajustaron a la ecuación de pseudo primer orden (Figura 2C) y de la pendiente de la recta se obtuvo la constante de velocidad (K_{obs}), el mismo experimento se repitió en presencia de β -CD y se determino que la constante de complejación disminuye, lo cual nos sugiere que la β -CD disminuye la velocidad de oxidación de CP (Afkhami and Khalafi, 2007).

Considerando la formación de CP complejada en donde la velocidad de oxidación cambia si la CP está libre o complejada, se pueden ajustar los datos a la ecuación adaptada de Lineweaver-Burk, donde se obtiene una constante de 3.7 mM^{-1} .

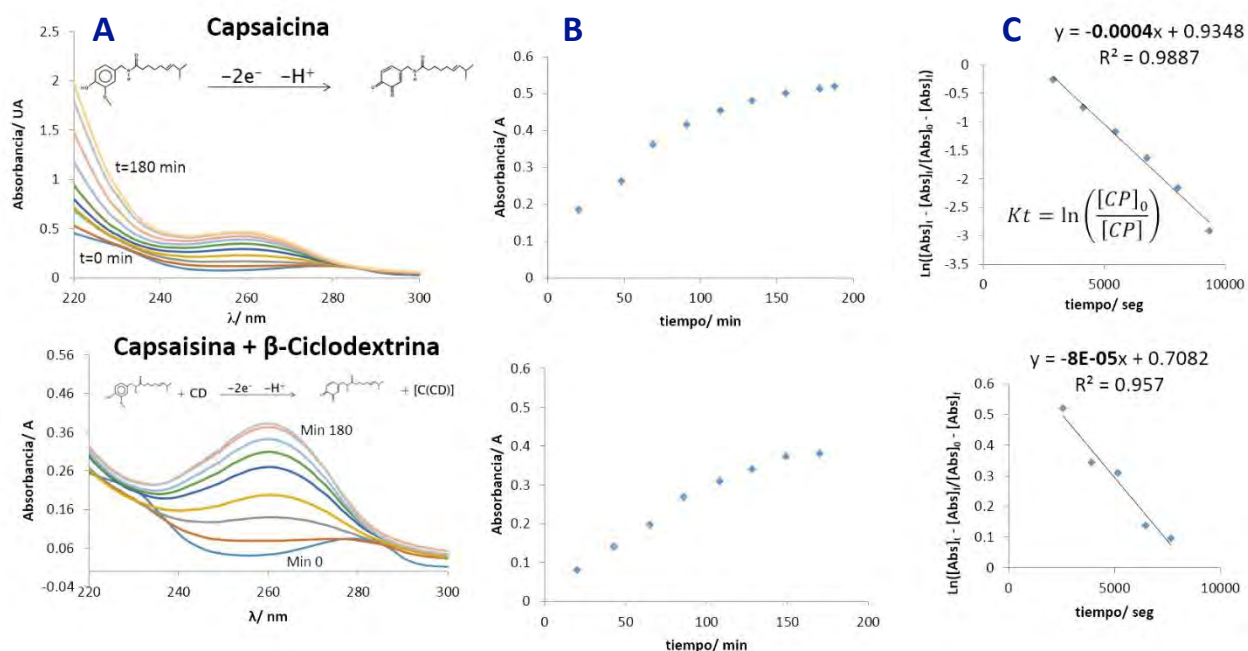


Figura 2. Comportamiento espectrofotométrico de una solución $50 \times 10^{-6} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de capsaicina en $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de HClO_4 en presencia y ausencia de $\beta\text{-CD}$. A) UV-vis en un rango de 220 a 300 nm; B) Estudio comparativo de la presencia de $\beta\text{-CD}$ sobre CP a una absorbancia de 260 nm; C) Graficas de pseudo primer orden donde las pendientes corresponden a la K_{obs} .

Conclusiones

Los experimentos desarrollados nos brindan evidencia de la interacción de $\beta\text{-CD}$ con capsaicina y que la presencia de esta ciclodextrina disminuye la velocidad de oxidación de la capsaicina. Los datos cinéticos se ajustan al modelo adaptado de Lineweaver-Burk por lo que es posible obtener la constante de complejación. Podemos mencionar que se desarrolló un nuevo método para la obtención de dicha constante, el cual resulta más sencillo y económico en comparación a los métodos de HPLC, RMN y de solubilidad.

Bibliografía

1. Afkhami A, Khalafi L (2007). *Journal of the Chinese Chemical Society*, 54, 957.
2. Domínguez Cenedo, I.L., Beristain Guevara C.I., Diaz Sobac R., Vazquez Luna A. (2015). *Journal of food*. 13, 1.
3. Jacobson, G.A. (2005) *Pharmazie*. 60, 11.
4. Kremer, C., Luetzen, A. (2014). *Chemistry-A European Journal*. 20, 8852-8855.
5. Shen C., Yang X., Wang Y., Zhou J., Chen C.J. (2012) *Incl Phenom Macrocycl Chem*. 72, 263.
6. Kachoosangi R.T. (2008) *The Analyst*, 133, 888.
7. Zi P., Yang X., Kuang H., Yang Y., Yu L. (2008) *International Journal of Pharmaceutics*. 358, 151.

COMPORTAMIENTO ELECTROQUÍMICO DE VANADIO PARA ESTUDIAR SU POSIBLE RECUPERACIÓN A PARTIR DE UN CATALIZADOR GASTADO.

Fidel Hernández-Pérez, R. Antaño López, Fabricio Espejel-Ayala,
fhernandez@cideteq.mx

Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica, Pedro Escobedo, Querétaro 76703, México

Resumen.

En este trabajo se presenta un estudio electroquímico de soluciones de metavanadato de sodio (NaVO_3) y ácido sulfúrico (H_2SO_4) con el objetivo de conocer los potenciales de reducción de V y aplicarlos en su recuperación de un catalizador gastado de la industria petroquímica en México. Para este estudio se implementaron las técnicas de voltamperometría cíclica (VC) y electrodo de disco rotatorio (RDE) utilizando un electrodo de carbón vítreo ($A=0.07 \text{ cm}^2$), electrodo auxiliar de barra de grafito y un electrodo de referencia de $\text{Ag}|\text{AgCl}|\text{KCl}_{\text{sat}}$. Los resultados muestran que es factible su recuperación por reducción electroquímica. Se determinaron los potenciales a los cuales esto se puede realizar y lograron estimar los coeficientes de difusión con electrodo estático y con disco rotatorio.

Introducción.

Los procesos químicos generalmente se ven asistidos por agentes denominados catalizadores que aceleran o inhiben las reacciones. Una vez terminada la vida útil del catalizador, este se debe disponer de manera adecuada. En el proceso de desintegración catalítica se generan aproximadamente 200 toneladas al año de catalizador gastado (CG) tan solo en una refinería (dato proporcionado por personal de PEMEX-Refinación). Este catalizador base zeolita llega a contener Vanadio (V) en una cantidad aproximada de 0.2% lo cual representa 400 kg de este metal del total del catalizador generado. Debido a la incesante explotación de recursos minerales donde proviene el V se buscan nuevas alternativas de recuperación de este metal con la finalidad de satisfacer la demanda del mercado. Los métodos desarrollados para recuperar V a partir de catalizadores se realiza mediante lixiviación ácida, alcalina e intercambio iónico [Ward, 1989; Crnojevich et al., 1990 y Hong et al, 2013], con la desventaja que en estos se generan efluentes clasificados por la normatividad como residuos peligrosos. Los métodos electroquímicos son una alternativa que podría evitar la generación de este tipo de efluentes. En la literatura existen pocos trabajos que han estudiado los procesos electroquímicos del V. La mayoría de los estudios se han enfocado hacia las baterías de flujo de V [Parasuraman et al, 2013]. Además, debido a los diferentes estados de oxidación del V, es necesario realizar un estudio electroquímico y termodinámico considerando soluciones diluidas de V y de H_2SO_4 . A continuación se presenta el estudio electroquímico de soluciones preparadas de NaVO_3 y se determinan los potenciales de reducción para estudiar la posibilidad de recuperar este elemento presente en un CG de la industria petroquímica.

Metodología.

Preparación de soluciones: Se preparó una solución madre de NaVO_3 (Sigma Aldrich) 0.1 M y una solución 0.5 M de H_2SO_4 (J.T. Baker), ambas soluciones con agua desionizada $18.2 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$. A partir de esta solución se prepararon diluciones a concentraciones 3.4mM de NaVO_3 y 18.5 Mm de H_2SO_4 . **Estudio de especiación química (no mostrado):** Se realizó el estudio de especiación química mediante la construcción de diagramas de zonas de predominio de especies (DZP) y diagramas tipo Pourbaix (DTP). Los datos termodinámicos para la elaboración de los diagramas fueron tomados a valores de temperatura y presión de 25°C y 1 atmósfera respectivamente. **Estudio electroquímico:** Se realizaron mediciones de VC y RDE con un potencióstato-galvanostato (Bio-Logic) y un electrodo de disco rotatorio (Epsilon-BAS). Se utilizó una celda convencional con arreglo de tres electrodos de trabajo, referencia y contador de carbón vítreo (0.0706 cm^2), $\text{Ag}|\text{AgCl}|\text{KCl}_{\text{sat}}$ y barra de grafito respectivamente. Previamente, las soluciones fueron burbujeadas con N_2 durante 10 minutos. El electrodo de carbón vítreo se le dio un tratamiento mediante pulido con alúmina con tamaño de 1,0.3 y $0.05 \mu\text{m}$ de acuerdo al procedimiento descrito por Feng et al, (1985). La velocidad de barrido seleccionada para los experimentos en RDE fue de 1 m V/s y velocidades de rotación de 25, 50 y 75 rpm.

Resultados y discusión.

En la Figura 1a se muestran los voltamperogramas a velocidades de 10, 20, 50 y 100 mVs⁻¹. En estos se observan dos picos de reducción denominados pico A y B. El pico A se atribuye a la reducción de V⁺³ a V⁺² y se encuentra a un valor de -0.421 V vs Ag|AgCl|KCl_{sat}. El comportamiento del pico B se asocia a la reducción de V⁺⁴ a V⁺³ en un valor de 0.39 V vs Ag|AgCl|KCl_{sat}. Estos valores son cercanos a los valores de potenciales de reducción del V (Sawyer, 1974), en donde el potencial de reducción de V⁺⁴ a V⁺³ es de 0.594 vs Ag|AgCl|KCl_{sat} y para V⁺³ a V⁺² de 0.452 vs Ag|AgCl|KCl_{sat}. Se observa que los valores de corriente catódica para los picos A y B muestran un comportamiento lineal con el aumento de las velocidades de barrido debido a que a mayores velocidades de barrido mayor son los valores de corriente.

Debido a los diversos estados de oxidación del V, se analizó únicamente la curva voltamperométrica del

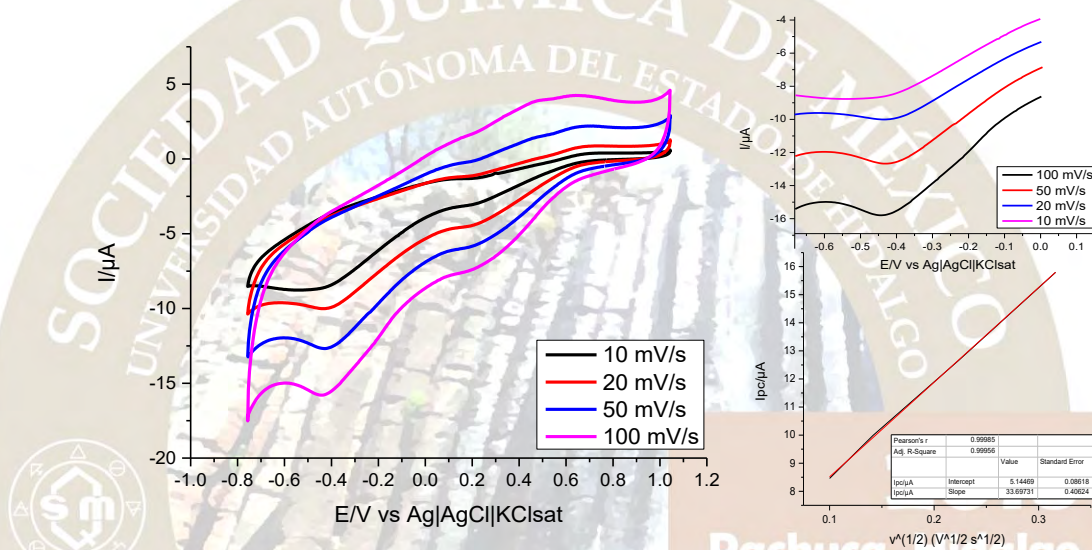


Figura 1. a) Voltamperograma cíclico de la solución 3.4 mM y 18.5 mM de H₂SO₄ sobre el electrodo de carbón vítreo a Temperatura ambiente y velocidades de barrido de 10, 20, 50 y 100 mV/s. b) Pico A, a diferentes velocidades de barrido y c) Ajuste lineal.

par V⁺³/V⁺² (Figura 1b). Para lo cual se graficó i_{pc} vs $v^{1/2}$ para todas las velocidades de barrido con la finalidad de determinar el coeficiente de difusión debido a que este término es muy importante en el tratamiento teórico de sistemas electroquímicos. En una reacción redox rápida, el coeficiente de difusión se calcula mediante la ecuación 1:

$$i_p = 2.69 \times 10^5 n^{3/2} A C^* D^{1/2} v^{1/2} \dots Ec1$$

Donde A es el área del electrodo (cm²); C* es la concentración del oxidante en el seno de la solución (mol cm⁻³); v es la velocidad del barrido de potencial (V s⁻¹); n es el número de electrones transferidos. A partir de la pendiente de los datos graficados en la Figura 1c, se obtuvo un coeficiente de difusión de **1.094 × 10⁻⁶ cm²s⁻¹**. Este resultado es comparable con lo reportado por Sum et al, (1985) donde el valor del coeficiente de difusión fue 1.41 × 10⁻⁶ cm²s⁻¹ para el par redox V⁺³/V⁺² utilizando como analito VCl₃ y un electrolito soporte de H₂SO₄.

Mediante la técnica de RDE se puede estimar el coeficiente de difusión por convección de reactivos y productos debido a que el flujo de masa se mantiene en estado estacionario. Por lo tanto, no existen cambios en la capacitancia de la doble capa durante las mediciones. Mediante el uso de esta técnica se determinó el coeficiente de difusión para V⁺³/V⁺² con el propósito de comparar con el resultado obtenido con la técnica de VC. Para esto se utilizó la ecuación 2, donde F; es la constante de Faraday (96500 C/mol); ω es el

momento angular en s^{-1} ; ν en viscosidad cinemática en cm^2/s . Para este caso se consideró la viscosidad cinemática del agua que es de $0.009 cm^2/s$ y i_L es la corriente límite en A.

$$i_L = 0.62nFA C^*D^{2/3}\omega^{1/2}\nu^{1/6} \dots \dots Ec2$$

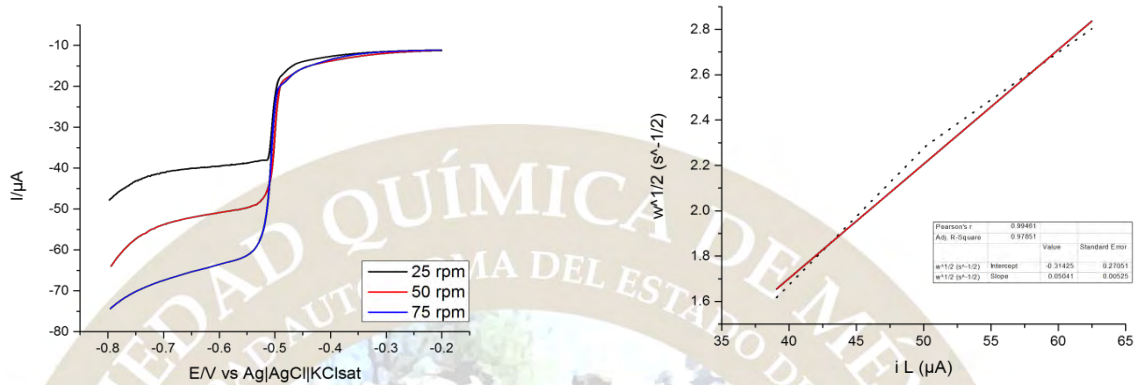


Figura 2. Voltamperogramas lineales de la solución 3.4 mM de $NaVO_3$ a una velocidad de 1 m V/s y velocidades de rotación de electrodo de 25, 50 y 75 rpm.

Figura 3. Corriente límite vs raíz cuadrada de la velocidad de rotación para el disco de carbón vítreo en 3.4 mM de $NaVO_3$

La corriente límite del disco de carbón vítreo se graficó en función de la raíz cuadrada de la velocidad de rotación y se obtuvo una línea recta que pasa a través del origen (Figura 3). Esto indica que la reducción de V (III) se encuentra controlado por difusión-convección. A partir de la pendiente de esta línea recta fue calculado el valor del coeficiente de difusión que fue de $6.676 \cdot 10^{-5} cm^2s^{-1}$ (Sum et al, 1985). Este valor es muy grande con respecto al valor obtenido mediante VC, esto se atribuye a la cantidad insuficiente de datos procesados para el análisis.

Conclusiones

De acuerdo a los resultados obtenidos se determinó el potencial de reducción de los pares V^{+4}/V^{+3} y V^{+3}/V^{+2} en 0.39 y -0.421 V vs Ag|AgCl|KCl_{sat}. Además se calculó el coeficiente de difusión para V^{+2} mediante las técnicas de voltamperometría cíclica y electrodo de disco rotatorio en $1.094 \cdot 10^{-6} cm^2s^{-1}$ y $6.676 \cdot 10^{-5} cm^2s^{-1}$ respectivamente. Con los parámetros determinados se plantea la recuperación de V a partir del catalizador gastado mediante reducción electroquímica de V^{+5} a V^{+2} .

Referencias

- Ward, 1989.** *Journal of metals* 41(1), 54-55
- Parasuraman et al, 2013,** *Electrochimica Acta*, 101, 27-40
- Hong et al, (2013),** *Hidrometallurgy*, 136, 65-70
- Feng et al, (1985,** *Journal electroanalytical chemistry*, 188, 59-72
- Crnojevich et al., 1990,** *Journal of metals* 42(10), 42-45
- Sum et al, (1985),** *Journal of Power Sources*, 16, 85 – 95.
- Sawyer, (1974),** *John Wiley and Sons, 2nd edition, 1947*

FISICOQUÍMICA(FISQ)

EFFECTOS NO LINEALES EN SÍNTESIS ASIMÉTRICA: UN ANÁLISIS DE MODELOS CINÉTICOS CATALÍTICOS PARA LA DISCRIMINACIÓN ENTRE CATÁLISIS MONOMÉRICA Y DIMÉRICA.

María Eugenia Noble Terán¹, José-Manuel Cruz¹, Christophe Coudret², Jean-Claude Micheau² y Thomas Buhse¹

¹Centro de Investigaciones Químicas, Universidad Autónoma del Estado de Morelos.

²Laboratoire des IMRCP, UMR au CNRS No. 5623, Université Paul Sabatier, Toulouse, Francia.

Resumen

Los efectos no lineales en síntesis asimétrica se identifican por una relación no lineal entre el *ee* del producto versus el *ee* catalizador quiral. Dicha información no siempre es suficiente para determinar si el catalizador activo actúa en su forma monomérica o dimérica. Resultados de simulaciones numéricas de dos modelos cinéticos que incluyen catálisis monomérica y dimérica con un mecanismo de tipo Michaelis-Menten nos permiten hacer una discriminación sobre la naturaleza del catalizador para vías sintéticas más efectivas.

Introducción

La quiralidad de las moléculas juega un papel muy importante en áreas que van desde la medicina hasta ciencias de los materiales¹. Debido a que la mayoría de los fármacos deben ser comercializados en su forma enantiopura la mayor parte de la investigación básica en homoquiralidad natural está ligada con los avances actuales en la síntesis asimétrica.

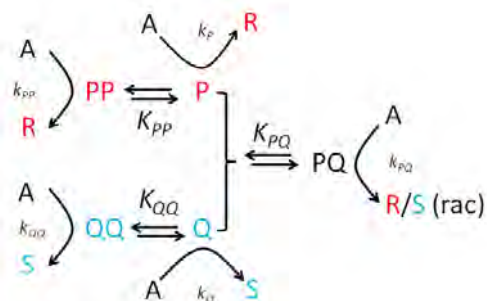
En síntesis química mucho esfuerzo ha sido dirigido en desarrollar estrategias de síntesis asimétrica, es decir, métodos para preparar uno de los enantiómeros en preferencia sobre el otro. En éste tipo de reacciones normalmente un catalizador o auxiliar quiral es utilizado para producir un compuesto ópticamente activo a partir de un precursor que puede ser pro-quiral o aquiral, es decir, que carece de centros quirales, pero tiene uno o más átomos de carbono unidos a dos sustituyentes idénticos y a dos sustituyentes diferentes. Usualmente la relación entre el exceso enantiomérico del producto ($ee_{\text{prod}} = [R] - [S] / [R] + [S]$) y el exceso enantiomérico del auxiliar utilizado ($ee_{\text{aux}} = [P]_0 - [Q]_0 / [P]_0 + [Q]_0$) es lineal. Sin embargo se han observado desviaciones a éste comportamiento, lo cual puede conducir a una amplificación asimétrica, en donde el $ee_{\text{prod}} > ee_{\text{aux}}$. Ésta relación no lineal entre el auxiliar y el producto fue reportada por primera vez por el grupo de Kagan en 1986². Éste fenómeno es ampliamente reconocido como Efectos No Lineales en síntesis asimétrica (NLE), éstos pueden ser positivos (+)-NLE o negativos (-)-NLE. El rápido incremento en el número de artículos de investigación en NLE para un amplio intervalo de reacciones asimétricas muestra la relevancia de éste concepto.

El objetivo del siguiente trabajo es mostrar que las fórmulas algebraicas establecidas en la literatura no pueden ser utilizadas para determinar si las especies catalíticas que dan lugar a los NLE son monoméricas o diméricas, definir una serie de pruebas sencillas cinéticas experimentales capaz de ayudar al químico sintético a determinar si la especie catalítica activa que da lugar a los NLE es monomérica o dimérica y a partir de dos modelos propuestos mostrar que mediciones cinéticas simples pueden ser de gran ayuda para discriminar entre catálisis monomérica y dimérica.

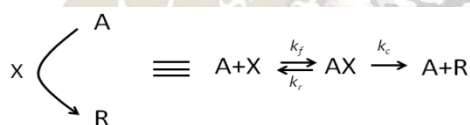
Metodología

En éste trabajo, el propósito del modelado cinético es ilustrar las relaciones entre todas las especies y procesos que pueden impactar en la amplificación del *ee*. Lo hicimos desarrollando dos modelos cinéticos: el primero involucra catálisis dimérica y el segundo involucra catálisis monomérica (Eq.1). Las características principales de esos modelos es el paso catalítico por un mecanismo tipo Michaelis-Menten (Eq. 2), y la sensibilidad a i) La constante de Michaelis-Menten $K_m = (k_c + k_r) / k_f$, ii) la diferencia de energía diastereoisomérica, iii) La naturaleza monomérica o dimérica del catalizador, iv) la carga catalítica $r_0 = ([P]_0 + [Q]_0) / [A]_0$, v) el ee_0 del auxiliar quiral, vi) la estereoselectividad en el paso catalítico.

Simulaciones numéricas dan lugar a la evolución de todas las especies involucradas dentro del modelo: el sustrato proquiral, los complejos catalíticos, el auxiliar quiral en su forma monomérica, dímeros homoquirales y heteroquirales, y los productos quirales (Fig.1). Ningún supuesto de cinética clásica fue utilizado.



Esquema 1. Esquema general de los modelos propuestos que dan origen a los productos enantioméricos R o S a partir del sustrato A y desplegando cinco especies catalíticas: dos monómeros enantioméricos P y Q, dos dímeros enantioméricos homoquirales PP y QQ, y un dímero heteroquiral PQ.



Esquema 2. Representación del paso catalítico utilizando el formalismo de Michaelis-Menten, en el que AX es un complejo catalítico con X = P y Y = Q para catálisis monomérica o con X = PP, Y = QQ, y Z = PQ para catálisis dimérica.

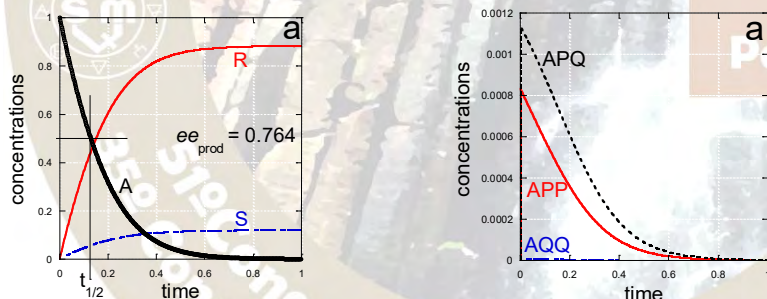


Figura 1. Evolución en tiempo de las especies involucradas en el modelo de catálisis dimérica.

Resultados

Las principales fórmulas algebraicas que describen los aspectos cuantitativos de los NLE en síntesis asimétrica y que dan lugar a las curvas del ee_{prod} vs ee_0 muestran que dependiendo de los valores de los parámetros, dichos diagramas pueden ser obtenidos con una forma similar, ya sea monomérica o dimérica la naturaleza de los catalizadores (Fig. 2).

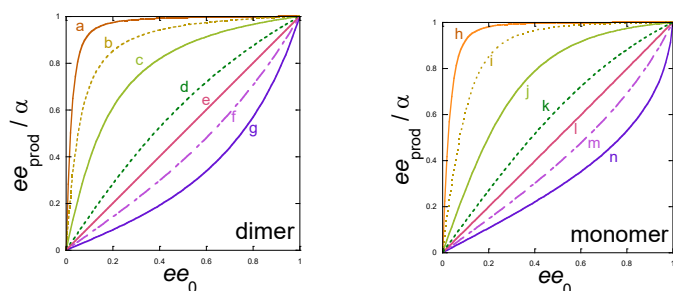


Figura 2. Ejemplo de las curvas obtenidas a partir de las ecuaciones algebraicas.

Los modelos cinético propuestos son principalmente sensibles a la constante de Michaelis-Menten K_m y a la diferencia de energía diastereoisomérica δ .

A partir de distintos valores de las constantes cinéticas y concentraciones iniciales se estableció una tabla de decisión de trabajo para mostrar la observación de la influencia del ee_0 y r_0 en el ee_{prod} y $t_{1/2}$ junto con la evaluación del orden cinético del sustrato proquiral son suficientes para establecer si el catalizador activo está en su forma monomérica o dimérica.

Tabla 1. Tabla de decisión para la discriminación entre catálisis dimérica y catálisis monomérica

ee_{prod} vs ee_0	$t_{1/2}$ vs ee_0	Orden cinético del catalizador	ee_{prod} vs r_0	Orden cinético del sustrato	Catalizador
ampli	↓	> 1	↑	1	dim
ampli	↓	= 1	→	0	dim
ampli	→	> 1	↓	1	dim
atten	↑	= 1	→	0	dim
ampli	↓	< 1	↑	1	mono
neutr	→	= 1	↑	0	mono
atten	→	< 1	→	1	mono
neutr	→	= 1	→	0	mono

ampli = amplificación ($ee_{prod}/\alpha > ee_0$), atten = atenuación ($ee_{prod}/\alpha < ee_0$), neutr = neutralidad ($ee_{prod}/\alpha = ee_0$); → constante; ↓ decrecimiento; ↑ incremento; dim: catalizador dimérico activo; mono: catalizador monomérico activo.

Conclusiones

A partir de simulaciones numéricas se mostró que los modelos desarrollados son sensibles a la constante de Michaelis-Menten, a la constante K_m y a la diferencia de energía diastereoisomérica δ . Casos representativos han sido calculados enfatizando la influencia de la naturaleza monomérica vs la naturaleza dimérica del catalizador quiral, estableciendo con ello una tabla de decisión que es capaz de discriminar entre una catálisis monomérica y una catálisis dimérica. El análisis detallado de la bibliografía demuestra la aplicabilidad de nuestros resultados. Éste enfoque cinético global amplía el conocimiento básico de los NLE en síntesis asimétrica y facilita un mayor progreso en estrategias sintéticas más eficientes para el químico sintético.

Referencias

1. Trost, B. M. (2004), *PNAS* **101**, 5348-5355.
2. Girard C.; Kagan, H. B. (1998), *Angew. Chem. Int. Edit.* **37**, 2922-2959.
3. Noble-Terán, M.E.; Buhse, T.; Cruz, J-M.; Coudret, C.; Micheau, J-C. (2016), *ChemCatChem*

EVALUACIÓN DE LA ENERGÍA SUPERFICIAL DE UN SÓLIDO DE ALTA ENERGÍA, MEDIANTE LA DETERMINACIÓN DE π_e POR EL MÉTODO DE CROMATOGRAFÍA INVERSA.

Godínez, Jonathan¹. Noriega, Jaime¹. Espinoza, Germán². Arcos, José Antonio³. Ulloa, Rodrigo¹.

¹Universidad Nacional Autónoma de México. Facultad de Química, Coyoacán CP04510, Ciudad de México. Email: jhon.iq.fluor@gmail.com

²Bufete Químico, División de cromatografía, Dr. Atl No 286, Santa María la Ribera, CP 06400, Ciudad de México.

³Tecnológico de Estudios Superiores Ecatepec. División de Ingeniería Química. Valle Anáhuac CP 55210, Ecatepec de Morelos. Estado de México.

Desarrollamos la técnica de Cromatografía Inversa en la determinación de la energía superficial de adsorción π_e para superficies sólidas de alta energía en donde identificamos la componente polar de la tensión superficial del sólido. Haremos uso de la teoría de los componentes de la tensión interfacial a partir de potenciales intermoleculares.

1.- Introducción — Hoy en día la industria petrolera mexicana enfrenta grandes retos en la recuperación mejorada de hidrocarburos del tipo gas y condensado en yacimientos naturalmente fracturados, donde se ve la necesidad de incrementar el factor de recuperación de los hidrocarburos.

Uno de los procesos más eficientes para lograr condiciones favorables en el yacimiento y facilitar la extracción de gas y condensado, es el uso de tensoactivos que muestren una marcada preferencia por la superficie sólida, lo que permite modificar la mojabilidad de la roca, disminuir las fuerzas capilares que retienen al hidrocarburo y forman un tapón que inhibe la extracción de gas y condensado que se encuentra embebido en ella.

Se configura entonces un problema de interfases en el sistema agua/hidrocarburo/roca, donde el objetivo será alcanzar el mayor abatimiento posible de la σ_{SL} (tensión interfacial) del sistema. Esto último solo se puede determinar haciendo uso de los conocimientos teóricos de fenómenos de superficie y de la técnica de cromatografía inversa, para conocer la energía superficial total de la roca σ_s .

Utilizando las ecuaciones de las teorías de Fowkes⁽¹⁾, Harkins⁽²⁾ y Van Oss⁽³⁾ es posible 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, al existir 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 de adsorción por medio del método de cromatografía inversa, lo que nos permite calcular π_e de acuerdo con la ecuación de Harkins⁽²⁾ $\pi_e = \sigma_s - (\sigma_L + \sigma_{SL})$ y determinar la componente de dispersión de la superficie de la roca.

Una vez evaluada la energía de adsorción (π_e) por cromatografía inversa y habiendo calculado la componente de dispersión de la roca (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 la energía superficial total de la roca.

$$d\gamma = \Gamma RT \cdot \ln p \quad \text{Isoterma de adsorción de Gibbs}$$

$$\gamma_s - \gamma_{sv} = \pi_e = - \int_0^p d\gamma = RT \cdot \int_0^p \Gamma \cdot d \ln p' \quad \text{Definición de } \pi_e$$

$$\pi_e = \gamma_s - \gamma_{sv} = \frac{RT}{\Sigma} \int_0^p n \cdot d \ln p'$$

$$\pi_e = \sigma_s - (\sigma_L + \sigma_{SL}) \quad \text{Ecuación de Harkins}$$

$$\sigma_{SL} = \sigma_s + \sigma_L - 2\sqrt{\sigma_s^d \sigma_L^d} \quad \text{Ecuación de Fowkes}$$

La ecuación de Fowkes-Harkins es útil solo para calcular la componente de dispersión del sólido

$$\pi_e = 2\sqrt{\sigma_S^d \sigma_L^d} - 2\sigma_L \quad \text{Ecuación de Fowkes-Harkins}$$

$$\sigma_S^d = \frac{(\pi_e + 2\sigma_L)^2}{4\sigma_S^d} [=] \frac{mJ}{m^2} \quad \text{Componente de dispersión del sólido}$$

2.- Metodología — El método de cromatografía inversa descrito en (figura 1), consiste en hacer pasar un gas acarreador inerte y un gas de referencia a lo largo de una columna de vidrio a condiciones de presión y temperatura conocidas.

Es necesario un tamaño de partícula promedio conocido del sólido de alta energía (roca de yacimiento), para ello se muele la roca y se somete a un proceso de tamizado donde se logre un tamaño de partícula entre las mallas 80-100. Este tamaño de partícula nos permitirá tener buenos resultados, al disminuir las caídas de presión y mantener constante el flujo de gas dentro de la columna de vidrio del cromatógrafo.

Para el caso del gas de referencia es necesario conocer su componente de dispersión σ_L^d , para calcular la componente de dispersión del sólido σ_S^d . Este gas se absorberá en la muestra de roca que se encuentra empacada a lo largo de la columna de vidrio.

El sistema esta compuesto por una fase estática y una fase móvil como se muestra en la figura 1, se pretende que la fase móvil (gas característico) se absorba en la fase estática (roca), de esta manera poder calcular el volumen de retención del sistema el cual dependera de la magnitud de las componentes de dispersión y polar de cada componente.

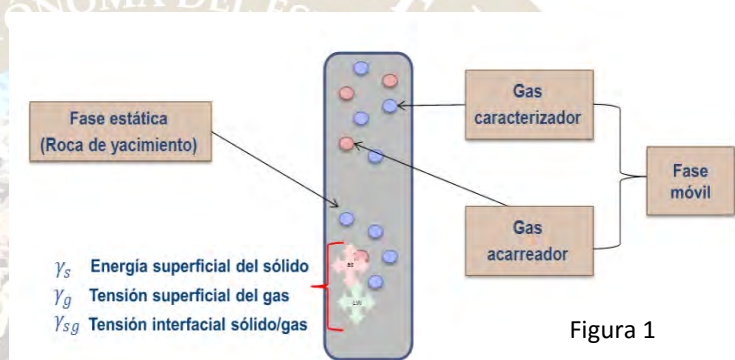


Figura 1

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, esta se debe encontrar a temperatura y presión conocidas. Posteriormente se introduce el flujo del gas caracterizador por la misma vía, para que se absorba 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 de nuestro sistema como se muestra en la figura 2.

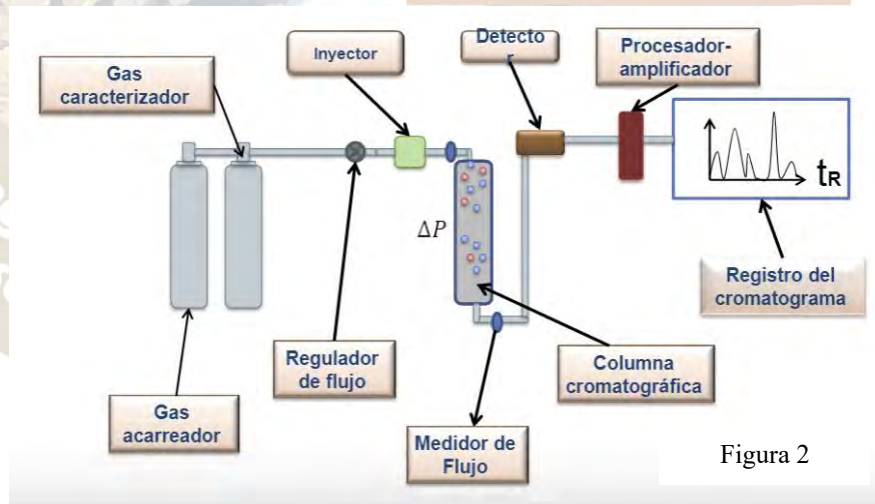


Figura 2

$$\Delta G^0 = RT \ln V_n + C$$

$$\Delta G^0 = RT \ln V_n + C$$

$$\Delta G^0 = 2N \sqrt{\sigma_S^d} * a * \sqrt{\sigma_L^d}$$

Procedemos a obtener el volumen de retención característico del sistema gas/roca, registrado en un cromatograma apoyados de la ecuación de Schultz⁽⁴⁾

$$RT \ln V_n = 2N \sqrt{\sigma_s^d} * a * \sqrt{\sigma_L^d} + K \quad \text{Ecuación de Schultz}$$

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 absorbido, (K) la ordenada al origen, (γ_s^d) la energía libre de la superficie del sólido, (γ_g^d) la dispersión del gas adsorbido (V_n) el volumen de retención. De esta manera podemos calcular el volumen de retención que se requiere para la ecuación de Schult

$$V_n = JF(t_r - t_0)$$

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, (t_0) el tiempo de retención estándar y (F) el flujo del gas absorbido.

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.

El componente de dispersión de la roca es posible calcularlo si se realiza una gráfica de $RT \ln V_n$ vs $2N \sqrt{\sigma_s^d} * a * \sqrt{\sigma_L^d} + K$ para cinco fluidos de referencia como se muestra en la figura 3.

De esta manera obtenemos la componente de dispersión del sólido de alta energía, necesaria para calcular la componente polar del mismo.

A partir de la información obtenida es posible utilizar el modelo de Van Oss⁽³⁾ que describe las fuerzas polares en la siguiente ecuación

$$\pi_e = \sigma_s - \sigma_L - 2 \sqrt{\sigma_L^{LW} \sigma_s^{LW}} + 2 \left\{ \sqrt{\delta_L^+ \delta_L^-} + \sqrt{\delta_s^+ \delta_s^-} - \sqrt{\delta_L^+ \delta_s^-} - \sqrt{\delta_L^- \delta_s^+} \right\}$$

$$\pi_e = -2\sigma_L + 2 \sqrt{\sigma_L^{LW} \sigma_s^{LW}} - 2 \left\{ \sqrt{\delta_L^+ \delta_L^-} + \sqrt{\delta_s^+ \delta_s^-} - \sqrt{\delta_L^+ \delta_s^-} - \sqrt{\delta_L^- \delta_s^+} \right\}$$

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 $\sigma_L^{LW} \sigma_s^{LW}$

$$\pi_e = -2\sigma_L + 2 \sqrt{\sigma_L^{LW} \sigma_s^{LW}} + 2 \left(\sqrt{\delta_L^+ \delta_s^-} - \sqrt{\delta_L^- \delta_s^+} \right)$$

$$\sqrt{\delta_L^+ \delta_s^-} - \sqrt{\delta_L^- \delta_s^+} = \frac{\pi_e + 2 \left(\sigma_L + \sqrt{\sigma_L^{LW} \sigma_s^{LW}} \right)}{2}$$

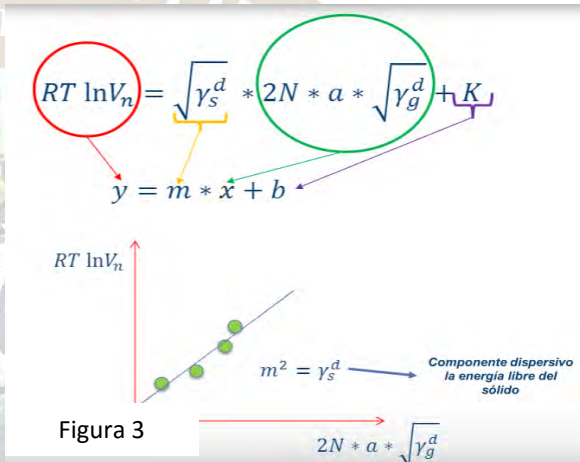


Figura 3

En la siguiente tabla se muestran fluidos de referencia con sus componentes dispersivos y polares, útiles para realizar la experimentación.

3. Conclusiones

La energía superficial de un sólido se puede estimar por medio de la técnica de cromatografía inversa, determinando el factor (π_e) de la superficie del sólido de interés.

Podemos calcular la componente de dispersión de la superficie de un sólido usando la energía de absorción (π_e), 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 inversa es confiable para obtener valores de energía superficial total de sólidos

4. Bibliografía

- (1) F.M. Fowkes., "Attractive Forces at Interfaces", Industrial and Engineering Chemistry, 56 (12), pp. 40-52. (1964)
- (2) Harkins, W.D., "Physical Chemistry of surface film", Reinhold, N.Y., (1952)
- (3) Carel J. Van Oss., "Interfacial Force in Aqueous Media", Segunda Edición, (4), PP.25-50 (2006)
- (4) J. Schultz., L. Lavielle., C. Martin., "The Role of the Interface in Carbon Fibre-Epoxy Composites", J. Adhesion, 23, pp.45-60. (1987)
- (5) Andrew J. Milling., "Principles Techniques and Applications", Surface Characterization Methods, Surfactant science series, (87), pp. 14-19. (1999)
- (6) J.W. Dove., G. Buckton., C. Doherty., "A comparison of two contact angle measurement methods and inverse gas chromatography to assess the surface energies of theophylline and caffeine", International Journal of Pharmaceutics, 138, pp.199-206. (1996)

TABLE III
Characteristics of some probes

	a (Å ²)	γ_L^D (mJ . m ⁻²)	DN	AN	Specific character
C ₆ H ₁₄	51.5	18.4			Neutral
C ₇ H ₁₆	57.0	20.3			
C ₈ H ₁₈	62.8	21.3			
C ₉ H ₂₀	68.9	22.7			
THF	45	22.5	20.0	8.0	Base
Ether	47	15	19.2	3.9	
CHCl ₃	44	25.9	0	23.1	Acid
CCl ₄	46	26.8	0	8.6	
C ₆ H ₆	46	26.7	0.1	8.2	
Acetone	42.5	16.5	17.0	12.5	Amphoteric
Ethyl-Acetate	48	19.6	17.1	9.3	

SELECTIVIDAD DE NANOPARTÍCULAS DE ZNO EN LA INCORPORACIÓN A MEMBRANAS MODELO

José Alfonso Balderas Rodríguez¹, Alcione García González¹, Refugio Bernardo García reyes¹ y Luis Humberto Álvarez Valencia¹.

¹Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Autónoma de Nuevo León, Av. Pedro de Alba S/N, Cd. Universitaria, San Nicolás de los Garza, N.L., C.P. 66451 México. alcione.garciagn@uanl.edu.mx

Resumen

Las monocapas de Langmuir, son películas de orden monomolecular generalmente construidas con moléculas anfifílicas, como los fosfolípidos y han sido ampliamente utilizadas como modelos de membrana celular. En este trabajo se determinó la selectividad de nanopartículas de ZnO en la incorporación a membranas modelo, así como las afectaciones causadas a las propiedades mecánicas de las mismas. La membrana fúngica presentó una disminución del 60% del valor del módulo de compresión al incorporar las nanopartículas de ZnO, por otro lado, la membrana bacteriana Gram negativa es en la cual la adsorción se ve más favorecida, esto fue concluido a partir de los valores de la energía libre en exceso de la superficie.

Introducción

Estudios recientes sugieren que las nanopartículas de ZnO (Np's de ZnO) causan la inhibición o incluso en muerte celular de distintas cepas microbianas. Esto se debe a una modificación estructural de la membrana[1]; y además, presentan selectividad entre sistemas eucariotas y procariotas[2-3], además de la toxicidad de las Np's de ZnO debido a la muerte celular presentada en diferentes cepas, sin mostrar los cambios sufridos en la membrana durante el proceso de difusión (entrada de la Nanopartícula (Np) a la célula) de las Np's de ZnO hacia el interior de la célula, o bien, si la interacción pared/Np o membrana/Np pone en riesgo la viabilidad celular. En este trabajo se estudiará la selectividad de las nanopartículas de ZnO y la afección que genera la adsorción de estas a la membrana celular, a través del cálculo de la energía libre superficial (ΔG^E) en exceso, y la modificación en las propiedades mecánicas (cambio en el módulo de compresión) de las membranas modelo construidas con la técnica de Langmuir-Blodgett. Además, se observarán cambios en las transiciones de fases de LE-LC, usando microscopía de ángulo de Brewster, (BAM).

Materiales y métodos

Se dispersó 25 μ L de las soluciones de mezclas lipídicas (DPPC/Colesterol 1 g L⁻¹ (70:30) % en peso en 25mL de CHCl₃ Sigma para el modelo de membrana de célula humana, DPPC/Ergosterol de concentración 1 g L⁻¹ (70:30) % en peso en 25mL de CHCl₃:EtOH (4:1) volumen para el modelo de membrana de célula fúngica y una mezcla de PE de concentración 0.5 g L⁻¹ en 10mL de CHCl₃ con LPS 0.5 g L⁻¹ en 10mL de agua ultrapura, para el modelo de membrana de célula bacteriana Gram negativa), sobre la subfase de agua ultra pura (>17.5M Ω cm⁻¹) y posteriormente utilizando como subfase las dispersiones de nanopartículas de ZnO a sus distintas concentraciones, en una balanza de Langmuir-Blodgett mediana de la marca KSV NIMA. Se dejó reposar por 15min a 25°C para permitir que el solvente se evapore y se comprimió la superficie a una velocidad de 15 mm min⁻¹. Durante la isotermas se registraron los cambio en la presión superficial (II) y se dio seguimiento a los cambios en la transiciones de fase de LE a LC, con el BAM (micro BAM, KSV NIMA), el cual estaba acoplado a la balanza de Langmuir-Blodgett. Se obtuvieron las isotermas y se calculó el módulo de compresibilidad y la (ΔG^E) superficial.

Resultados y Discusión

En la Figura 1, se muestran las isotermas para el modelo de célula humana (Figura 1(a)), el modelo de hongo (Figura 1(b)) y de bacteria Gram negativa (Figura 1(c)) a diferentes concentraciones (0, 0.5, 1, 5 y 10 mmoles L⁻¹) de nanopartículas de ZnO. Se puede observar que para el modelo de célula humana a bajas concentraciones (0.5 y 1 mmoles L⁻¹) no hay corrimientos a la derecha, lo cual indica que no se adsorbe en la interfase, sin embargo, a concentraciones mayores (5 y 10 mmoles L⁻¹) si hay incorporación de las nanopartículas de ZnO. En el caso del modelo fúngico y de bacteria Gram negativa, hay corrimientos desde bajas concentraciones, pero es más evidente el corrimiento en el modelo fúngico.

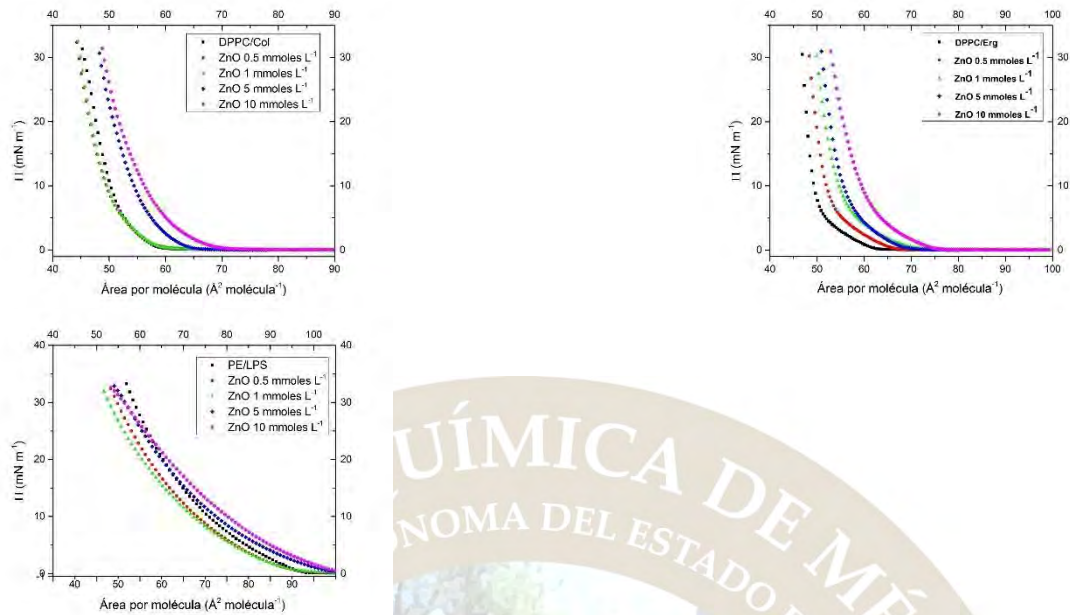


Figura 1. Isotherma de adsorción para el modelo de membrana de célula humana (a), modelo de membrana fúngico (b) y modelo de membrana de bacteria Gram negativa a diferentes concentraciones de N_p 's de ZnO en la subfase.

Posteriormente a la obtención de las isothermas, se calcularon los módulos de compresibilidad con la Ecuación 1^[4], con la finalidad de determinar si las nanopartículas de ZnO fluidizan las membranas, por medio de la derivada numérica:

$$C_s^{-1} = -A \left(\frac{\delta \Pi}{\delta A} \right) \quad \text{Ecuación 1}$$

donde C_s^{-1} es el modulo de compresibilidad, A es el área por molécula y $(\delta \Pi / \delta A)$ es la derivada de la presión superficial con respecto al área por molécula. En la Figura 2 se observa que las nanopartículas de ZnO fluidizan las membranas para los tres modelos celulares.

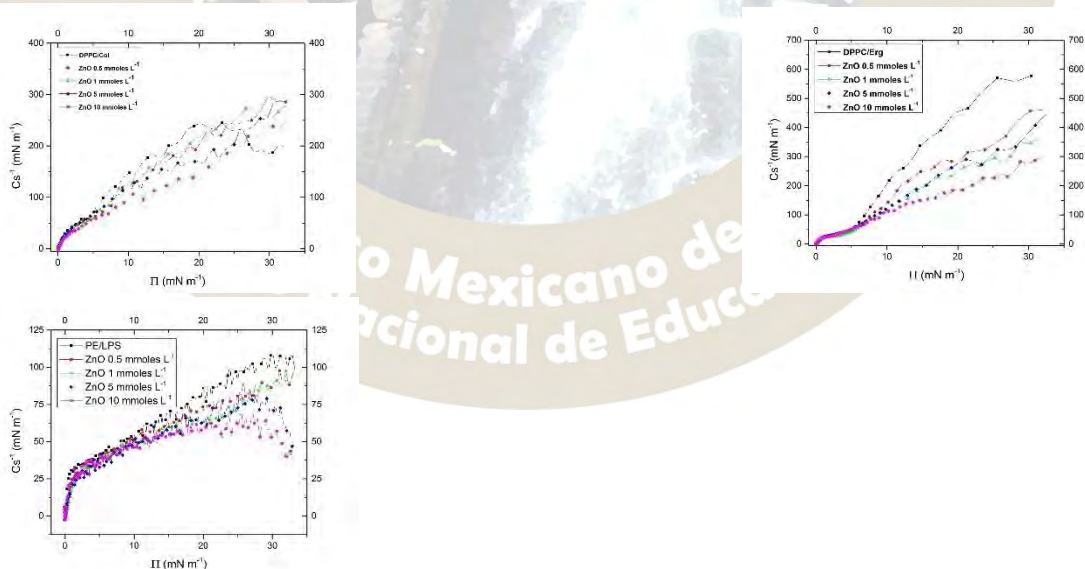


Figura 2. Módulo de compresión para el modelo de membrana de célula humana (a), Fúngico (b) y de bacteria Gram negativa, con diferentes concentraciones de N_p 's de ZnO en la subfase.

Sin embargo el modelo que se ve más afectado es el modelo fúngico con un 60% de fluidización, luego sigue el modelo de bacteria Gram negativa con un 50% y posteriormente el modelo de célula humana con un 30%, esto indica que existe una mayor afectación de la nanopartículas de ZnO a modelos celulares

microbianos. Para obtener la selectividad a la adsorción y/o incorporación de las nanopartículas de ZnO en los modelos de membrana, se calculó la energía libre con la Ecuación 2^[4]:

$$\Delta G^{\text{exceso}} = \Delta G^{\text{interfase}}_{\text{ZnO}} - \Delta G^{\text{interfase}}_{\text{AUP}} \quad \text{Ecuación 2}$$

Donde las integrales son las áreas bajo la curva de las isoterma cuando la subfase tiene nanopartículas de ZnO y cuando no tienen (solo agua ultrapura), de una presión superficial de 0 a 32 mN m⁻¹. En la Figura 3, se observa las energías libre (ΔG^E) superficiales a Π=0 a Π=32 mN m⁻¹, donde se puede notar que la adsorción se encuentra más favorecida en el caso de la membrana modelo fúngica a concentraciones bajas y para el modelo de bacteria Gram negativa (PE/LPS) para concentraciones más altas, esto nos indica que a se adsorbe más nanopartículas de ZnO en los modelos microbianos en comparación a los modelos humanos, lo cual indica que efectivamente se tiene una selectividad.

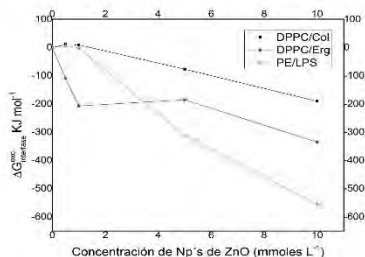


Figura 3. Gráfica de la energía libre en exceso de la superficie para los tres diferentes modelos: célula humana (negro) célula fúngica (rojo) bacteria Gram negativa (verde).

Conclusiones

La adsorción de las nanopartículas en la monocapa altera el ordenamiento de esta en la interfase aire/líquido, provocando la fluidización de las monocapas lipídica, para los tres modelos estudiados. La afectación a la fluidez de la membrana para el modelo fúngico es del 60%, para el modelo bacteriano es del 50% y para el modelo de humano es del 30%, lo que sigue una selectividad DPPC/Erg>PE/LPS>DPPC/Col. El modelo de membrana bacteriano Gram negativo es el que se encuentra más favorecido a la adsorción en concentraciones altas, y el modelo fúngico a bajas concentraciones, con respecto al de humano y siguen un orden a concentraciones bajas de DPPC/Erg>PE/LPS>DPPC/Col.

Bibliografía

1. Jiang, W. (2011). Bacterial Toxicity of Oxide Nanoparticles and Their Effects on Bacterial Surface biomolecules . Scholar works dissertations and theses, 386.
2. Reddy, K. M. (Mayo de 2007). Selective toxicity of zinc oxide nanoparticles to prokaryotic and eukaryotic. Applied physics letters, 213902-1 - 213902-4.
3. Yanping X.; Yiping, H. (Abril de 2011). Antibacterial Activity and Mechanism of Action of Zinc Oxide in Campylobacter jejuni. Applied and environmental microbiology, 77(7), 2325-2331.
4. Barnes, G.; Ian, G. (2011). Interfacial Science: an introduction (Segunda ed.). Nueva York: OXFORD.

ANÁLISIS DE LA CAPACIDAD DE ADSORCIÓN DE CROMO (VI) EN SEMILLAS DE TAMARINDO RESIDUAL, A PARTIR DE UNA SOLUCIÓN SINTÉTICA DE $K_2Cr_2O_7$.

Orduña Guzmán, Alexander¹. Lili Galicia, Abril¹. Noriega, Jaime¹. Arcos, José Antonio². Reyes Trejo, Lino¹

¹Universidad Nacional Autónoma de México. Facultad de Química. Coyoacán CP 04510, Ciudad de México. Email: sidlex17@gmail.com

²Tecnológico de Estudios Superiores de Ecatepec. División de Ingeniería Química. Valle Anahuac CP 55210, Ecatepec de Morelos. Estado de México

Se realizó un estudio selectivo sintético para determinar la capacidad de adsorbancia en la semilla de tamarindo natural y molida, realizado a PH 2, encontrándose de forma dominante el anión $HCrO_4^-$, se obtuvo un porcentaje de adsorción de 43% en un tiempo de 82 minutos muy cercano al porcentaje máximo (60%) que alcanzó la semilla en al equilibrio. La adsorción de Cr (VI) en semilla de tamarindo sigue el comportamiento descrito por la isoterma de Langmuir. La remoción de cromo se describe con un modelo cinético de pseudo segundo orden.

1. Introducción

El cromo es una de las sustancias toxicas presentes en el sistemas acuosos en su forma hexavalente y trivalente (Cr^{6+} y Cr^{3+}) la diferencia entre ambos es que el cromo (VI) es un oxidante fuerte y es muy soluble en sus formas aniónicas, mientras que los compuestos de cromo (III) tienden a formar precipitados inertes cerca de pH neutro. El cromo hexavalente se encuentra como anión en las formas $HCrO_4^-$, CrO_4^{2-} ó $Cr_2O_7^{2-}$ dependiendo una u otra del pH, siendo todas ellas muy solubles.

Los residuos provenientes de industrias textiles, cerámicas, etc. contienen altas cantidades de Cr (VI) es por ello que se tiene un gran interés en la remoción de este mediante la implementación de diversos métodos.

En los últimos años se han realizado investigaciones sobre diversos tipos de biosorbentes tales como residuos agroindustriales, analizando su capacidad para retener diversos metales pesados.

El biosorbente semillas de tamarindo (ST) utilizada en el presente trabajo fue elegido por que es abundante, económico y puede remover selectivamente iones metálicos en la solución acuosa.

En este caso la fase liquida se implementó a PH 2 ya que causa la protonación de la superficie del adsorbente, lo que induce a una atracción entre los iones de Cr (VI) de la solución. En donde se encuentra de forma dominante el anión $HCrO_4^-$ como vemos en el diagrama de la figura 1.

En esta investigación se realizó un estudio selectivo sintético para determinar la capacidad de adsorbancia en la semilla de tamarindo en este caso no se consideran diversas especies químicas presentes en corrientes industriales que podrían influir sobre el resultado.

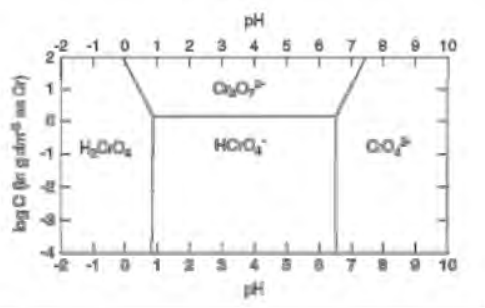


Figura 1. Diagrama de especiación del cromo (VI) en agua en función del pH y de la concentración total

El objetivo de la investigación consiste en describir el mecanismo de adsorción en la superficie adsorbente, mediante el uso de isotermas como son Langmuir, Freundlich y Tempkin, además de la remoción de cromo mediante el uso de modelos cinéticos y proporcionar la información necesaria para predecir la rapidez de adsorción.

Especiación del cromo (VI) [Diagrama], Obtenida el 23 de junio, 2016, de: <http://iuaca.ua.es/es/master-agua/documentos/-gestadm/trabajos-fin-de-master/jelena-milovanovic.pdf>

2. Trabajo Experimental

Preparación de Disoluciones.

A partir del reactivo $K_2Cr_2O_7$ se prepararon soluciones sintéticas a concentraciones desde 40 ppm a 200ppm de Cr(VI).

Preparación de Biosorbente.

Molienda de la ST y tamizado (malla No. 20). Tamaño de partícula 0.833 mm (Tyler standard screen sizes)

Experimentos Batch.

-Equilibrio: Se colocó un gramo de ST en cada uno de los matraz a diferente concentración (40 a 200 ppm) y se dejaron 72 horas para alcanzar el equilibrio.

- Función del tiempo: Se agregó 1g de ST en 500ml de solución 80ppm obtenida de la solución a PH 2, se sometió a agitación constante tomando muestras cada determinado tiempo.

Estudio al equilibrio.

-Capacidad Máxima de adsorción mg Cr por gramo de semilla.
-Porcentaje máximo de Adsorción de la ST.

Análisis de Isotérmicas de Adsorción

-Langmuir
-Freundlich
-Tempkin

Estudio Cinético de Adsorción por lote.

-Pseudo 1er Orden
-Pseudo 2o Orden

Análisis de la composición del biosorbente.

Experimentos Batch al Equilibrio

Experimento	pH	Cantidad de semilla (gramos)	Concentración de Cr(VI) ppm
1	2	5	100 a 500
2	2	1	100 a 500
3	2	1	40 a 200

Experimentos Batch en función del tiempo

Experimento	pH	Cantidad de semilla (gramos)	Concentración de Cr(VI) ppm
4	2	1	80
5	2	1	80
6	2	2	80

3. Resultados.

- Porcentajes de Adsorción.

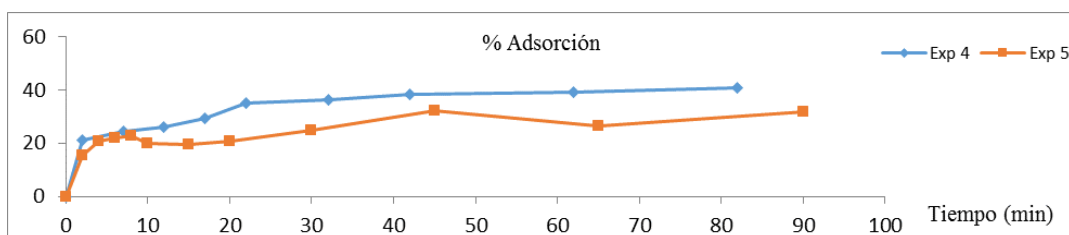


Fig2 Porcentaje de adsorción de los dos experimentos realizados en función del tiempo.

De acuerdo a los resultados de la prueba 4 presentados en la gráfica, la ST alcanzó un porcentaje de adsorción de 43% en un tiempo de 82 minutos. Muy cercano al porcentaje máximo (60%) que alcanza la semilla al equilibrio (72 horas).

- Isoterma de adsorción.

En el experimento 3 se trabajó a concentraciones menores (40-200ppm) a las que se habían planteado inicialmente (100-500ppm) y presentó resultados más representativos a comparación los dos experimentos previos. Las gráficas siguientes provienen de dichos resultados.

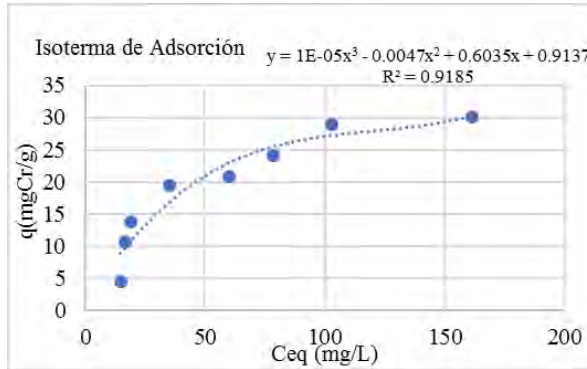


Fig 3 Isoterma de Adsorción obtenida del exp 3 al equilibrio.

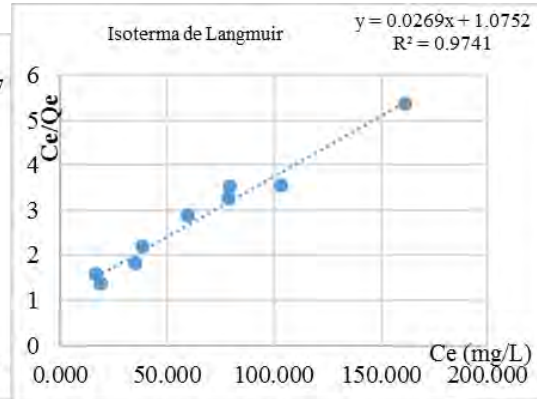


Fig. 4 Isoterma de Langmuir para Cr

$$(VI) \theta = \frac{q_e}{q_m}$$

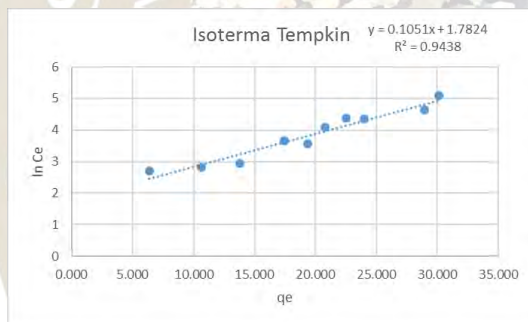


Fig.5 Isoterma de Freundlich para Cr (VI) $q_e = k_f C_e^n$

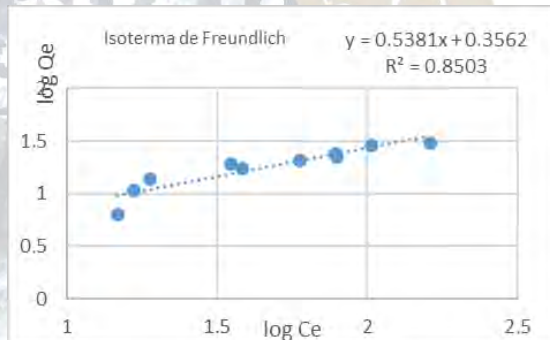
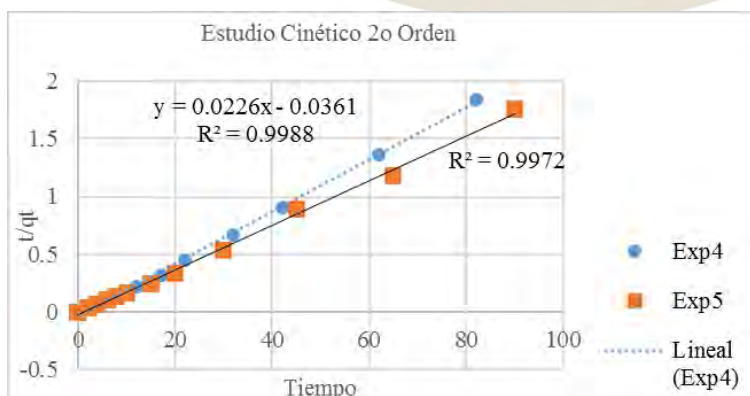


Fig 6 Isoterma de Tempkin para Cr(VI)

Al analizar los gráficos efectuados con los resultados para cada isoterma nos percatamos que la isoterma de Langmuir presenta una mejor correlación $R^2 = 0.9741$. Por lo que la adsorción de Cr (VI) en semilla de tamarindo sigue el comportamiento descrito por la isoterma de Langmuir.

-Estudio cinético

Se realizó un estudio de pseudo 1er y 2º Orden para los dos experimentos realizados en función del tiempo. Enseguida se presenta el gráfico de la forma lineal de 2º orden mostrando las correlaciones que obtuvo cada experimento.



El proceso se adapta mejor al modelo de pseudo segundo orden, por lo que se asume que el paso determinante del proceso involucra las fuerzas de atracción entre el adsorbato y el adsorbente. No depende de la concentración.

4. Conclusiones

El presente estudio demostró la factibilidad de utilizar ST molida como adsorbente de la especie Cr (VI) en soluciones ácidas (pH= 1-2).

Hasta ahora la mayor capacidad de adsorción que se ha obtenido es de aproximadamente 60 mg Cr (VI) por cada gramo de semilla, aunque no es comparable con la capacidad de adsorción de una resina, que va de 180 a 200 mg de Cr (VI) por cada gramo de resina; tenemos una adsorción de cromo satisfactoria tomando en cuenta que es un adsorbente natural sin costo y en abundancia.

Como se había previsto, el pH juega un papel importante en el proceso de adsorción; se demostró que la capacidad de adsorción de la ST aumentaba conforme se reduce el pH. Debido que el pH menor a 2 asegura solo la presencia de la especie H_2CrO_4 , es decir, de los cationes Cr^{6+}

La ST es muy efectiva para adsorber Cr (VI) en un sistema por lote, a un tiempo de contacto de 1 a 3 horas para alcanzar el máximo porcentaje de adsorción (60%).

5. Bibliografía.

1. Acosta Rodríguez, I., J.F. Cárdenas González y V.M. Martínez Juárez (2012), "El uso de diferentes biomásas para la eliminación de metales pesados en sitios contaminados", *Ide@s CONCYTEG*, 7 (85), pp. 913-918.
2. Foo y Hameed, *Chem Eng J.*, 156, 2-10 (2010)
3. Gupta y Babu, *J Environmental Management*, 90, 3013 – 3022. 2009
4. Gupta y Babu, *J Water Resource and protection*, 2, 706 – 716. 2010
5. Johnson, Jain y Hosi, *JSci Ind Research*. 67,647-658. 2008
6. Kante, Delgado, Rangel Mendez y Badosz. *J. Hazard Materials*. 201, 141, 147. 2012
7. Mulligan, T. J. y Fox, R. D. *Treatment of industrial Wastwater*. *Chem Eng.* 83. 1976
8. Rich y Cherry. *Hazardous Waste Treatment Technologies*, Pudvan Pub Co. Northbrook, 1-6, 1987
9. Sincero, A. P. el al. *Physical- chemical Treatment water and wastewater*. CRC Press, 2002. 391-407.
10. SMITH, J. M. *Ingeniería de la cinética Química*. CECSA. Febrero 1991
11. Suresh Gupta, *Utilization of waste product for the removal of Cr (VI)*. Chemical engineering Group, Birla Institute of technology and Science (BITS).
12. Viveros-García, J (2012), *Sistema de manejo y comercialización de tamarindo (tamarindus indica) en tres municipios de Veracruz*, *Revista Mexicana de ciencias Agrícolas*. 3, 1217-1230.
13. Yigitoglu y arlan. *Polym. Bulletin*, 55, 259-268. 2005.

QUÍMICA ANALÍTICA (QANA)

APLICACIÓN DE UN NOVEDOSO SISTEMA DE MICROANÁLISIS POTENCIOMÉTRICO EN LA CUANTIFICACIÓN DE CLORUROS EN DIFERENTES MUESTRAS COMERCIALES

Juan Alberto Hernández Aceves¹; Silvia Citlalli Gama González¹; Xochiquetzal González Rodríguez¹; **Gloria García Ramírez¹**; José de Jesús García Valdez¹; Benjamín Valera Orozco²

- (1) Departamento de Química Analítica, Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México, CU, Distrito Federal, México, silviacitlalli@gmail.com
- (2) Ingeniería de Precisión y Metrología, Instrumentación y Medición, Centro de Ciencias Aplicadas y Desarrollo Tecnológico (CCADET), Universidad Nacional Autónoma de México, CU, Distrito Federal, México.

Resumen

Se usó un microdispensador HAMILTON modelo 600 para la elaboración de disoluciones (disolutor) para elaborar curvas de calibración de electrodos de ion selectivo, así como titulaciones potenciométricas. Fue necesario una previa caracterización del electrodo de referencia para cloruros; se utilizó un electrodo de plata con una capa de cloruro de plata (clorurado por el analista). La caracterización del electrodo incluye el intervalo de linealidad, así como su sensibilidad ante cloruros y el efecto de un interferente (ion nitrito). Se compararon los resultados entre el método de estándares preparados con material volumétrico, con la preparación lograda con el microdispensador, encontrándose que no existe *diferencia significativa entre los dos métodos*, para ello se realizó una t no pareada con la corrección de Welch's, con una confianza del 95% a dos colas. No obstante se exponen las dificultades y ventajas que se observaron durante el periodo de trabajo, así como una aplicación cuantitativa del uso del electrodo, resaltando la importancia de éste para conocer la concentración del ion cloruro, y de esta manera se puede realizar una estimación de la concentración de cloruro de sodio, siempre y cuando este sea el único aportador del ion.

Introducción

Una de las búsquedas que se tiene en el área de la química, es la disminución de los residuos así como el uso de reactivos para realizar mediciones, sin embargo al momento de realizar trabajos existe una limitante en la capacidad y pericia del químico, por lo que a veces es imposible reducir más los reactivos utilizados, lo que conlleva en ocasiones a una necesidad monetaria para realizar investigación. Este trabajo trata de demostrar que la utilización de un microdispensador para la elaboración de disoluciones y titulaciones es igual de válido y confiable como lo elaborado a escalas normales.

Los electrodos selectivos a cloruros tienen ciertas aplicaciones tales como la examinación de aguas residuales, alimentos de alta calidad así como suelos y fluidos biológicos. De manera general un electrodo sensible a un ion presenta ciertas características cómo son: sensibilidad, saturación, ruido, y la manera de conocer estos datos es mediante una caracterización del mismo. Para ello se utiliza una modificación de la ecuación de Nerst, conocida como ecuación de Nikolsky, esta ecuación modela el comportamiento de la respuesta del electrodo, como se muestra en la ecuación 1 (Harris, 2006).

$$E = K \pm \beta \frac{59.16(mV)}{n} \log \left[\alpha_A + \sum_x (k_{xA} \alpha_x) \right] \quad \text{Ecuación 1}$$

Donde el valor de β en la mayoría de los casos es 1, por lo que la pendiente esperada para un electrodo selectivo es de aproximadamente 60mV. α_A es la actividad del ion A , k_{Ax} es la constante de selectividad de un ion x , α_x es la actividad del ion x y n es la carga del ion

Para la utilización de los electrodos para la cuantificación de un analito, es necesario realizar una previa calibración del electrodo. Esta calibración puede realizarse de dos maneras, mediante estándares con concentraciones conocidas o mediante adiciones de un patrón a un medio constantemente medido. De manera particular, el electrodo de cloruro comienza a perder su linealidad a concentraciones menores a 10^{-4} M (CRISON, 2012).

Metodología

- Caracterización del electrodo selectivo a cloruro (macroscópicamente)

El electrodo de referencia fue un electrodo comercial de plata/ cloruro de plata, mientras que el electrodo de trabajo fue una pequeña punta de plata de aproximadamente 1cm de largo y 0.2 cm de diámetro, clorurada previo al trabajo mediante una electrólisis. Se realizaron curvas de calibración mediante estándares de concentración conocida. Posteriormente se determinó el efecto del ion nitrito frente al electrodo, con una concentración aproximada de 200ppm, que es la cantidad permisible en embutidos (Henández, 2003), esto con el objetivo de cuantificar la cantidad de cloruro de sodio presente en salchichas. De estas pruebas se obtuvieron curvas de calibración para cloruro, cloruro+ nitrito.

- Evaluación del microdispensador

Al mismo tiempo que se realizaba trabajo macroscópicamente, se comenzó a trabajar con el microdispensador, realizando diluciones del mismo tipo que se realizaron para la caracterización del electrodo macroscópicamente (Curva de calibración con NaCl y NaNO₂). Para ello se realizaron disoluciones de concentraciones de 10⁻¹- 10⁻⁷M (logarítmicas) en un volumen de 1.0mL. Para las disoluciones que solo contenían NaCl se utilizó el mismo Stock utilizado en las curvas macroscópicas. Para las disoluciones de nitrito, se preparó un medio con una concentración de aproximadamente 200ppm de NaNO₂. De esta prueba se obtuvo curvas de calibración para cloruro y cloruro+ nitrito.

- Prueba cuantitativa

Primero se trabajó con una muestra de salchicha marca FUD tipo Viena y de queso panela marca *el ciervo*.

Discusión de resultados

- Macroscópicos

Se obtuvo que al observar la curva, que el intervalo de linealidad comenzaba a perderse a concentraciones inferiores a 10^{-3.77}M, por lo que se decidió hacer más disoluciones en un intervalo más reducido (10⁻¹ -10⁻⁴) M. Al realizar esto se obtuvo una curva con mayor confianza y un mejor coeficiente de correlación. En lo correspondiente a la interferencia del ión nitrito se obtuvo una interferencia a concentraciones bajas de cloruro de sodio, sin embargo se mantiene prácticamente en la misma línea. Por lo que no es necesario un ajuste en la curva de cloruro frente a nitrito. Esto se observa en la gráfica 1.

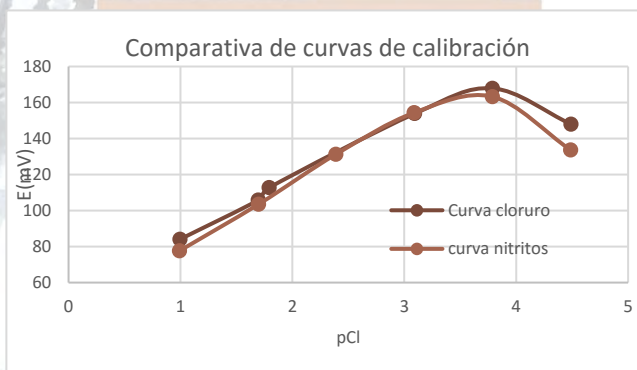


Tabla 1. Resultados de la cuantificación de cloruros en salchichas y queso (macroscópico).

queso	Promedio	% sal	salchicha	Promedio (pCl)	% sal
1	1.760	2.59	1	2.05	1.79
2	1.937	1.77	2	1.87	2.84
3	1.960	1.66	3	1.79	2.70

- Microdispensador

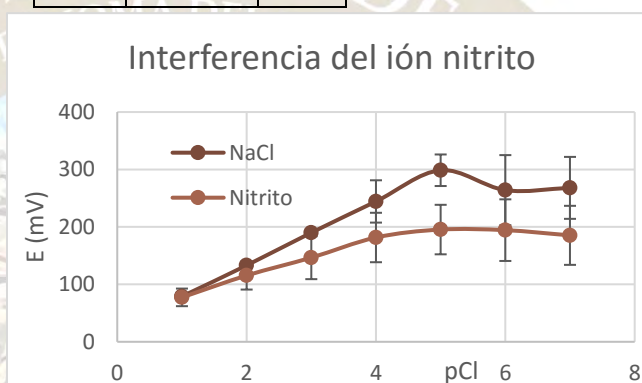
Recordar que los aspectos tratados a nivel macroscópicamente se repitieron a nivel microscópico. De igual manera se caracterizó el electrodo, observando el intervalo de linealidad. Para ello se prepararon disoluciones de 10⁻¹-10⁻⁷M. Observándose que el intervalo lineal se mantenía casi igual (comienza a perder linealidad a concentraciones inferiores a 10⁻⁴M).

En lo correspondiente a la interferencia del ion nitrito (Gráfica 2), se obtuvo una interferencia más marcada que en el método macroscópico, sin embargo las desviaciones estándar son muy marcadas, al realizar una prueba de t-no pareada con la corrección de Welch's, (Las desviaciones estándar no son iguales) a dos colas

con una confianza del 95% se encontró que no existe diferencia significativa. Por cuestiones de comparativa, se utilizará la curva de calibración con NaCl para la cuantificación de sal en salchicha, ya que a nivel macroscópico se utilizó el mismo tipo de curva. De la misma forma que en el método macroscópico, se realizó la cuantificación de sal en salchicha y queso.

Tabla 2. Resultados de la cuantificación de cloruros en salchichas y queso (microdispensador).

salchicha	Promedio (pCl)	% sal	queso	Promedio (pCl)	% sal
1	2.09	1.67	1	1.760	1.96
2	2.17	1.42	2	1.937	1.82
3	2.04	1.86	3	1.960	1.66



- Comparativa de valores

Al realizar una prueba de t- no pareada de Student a dos colas con una confianza del 95%, encontramos los resultados que se muestran en la tabla 3. Cabe mencionar que los análisis estadísticos se realizaron con el programa *GraphPad Prism versión 6*.

Tabla 3. Resultados de realizar t- no pareada con la corrección de Welch's, con una confianza del 95% a dos colas.

Variable	Diferencia significativa	Observaciones
Pendiente NaCl	Sí	En las mediciones micrométricas, se observó una mejor pendiente, por lo que a pesar de que pareciera que el resultado es diferente. Podría ser mejor
Pendiente Nitritos	No	Se observó un comportamiento un poco errático. Por ello las desviaciones tan altas en las pendientes.
Interferencia del ion nitrito	No	Estadísticamente, no es necesario un ajuste de curva para la cuantificación de nitritos.
%Sal en queso	No	A pesar de que las pendientes en las curvas utilizadas son significativamente diferente, el valor en la prueba cuantitativa resulto sin diferencia significativa
% Sal de salchihca	No	Mismo caso observado en el queso

Conclusiones

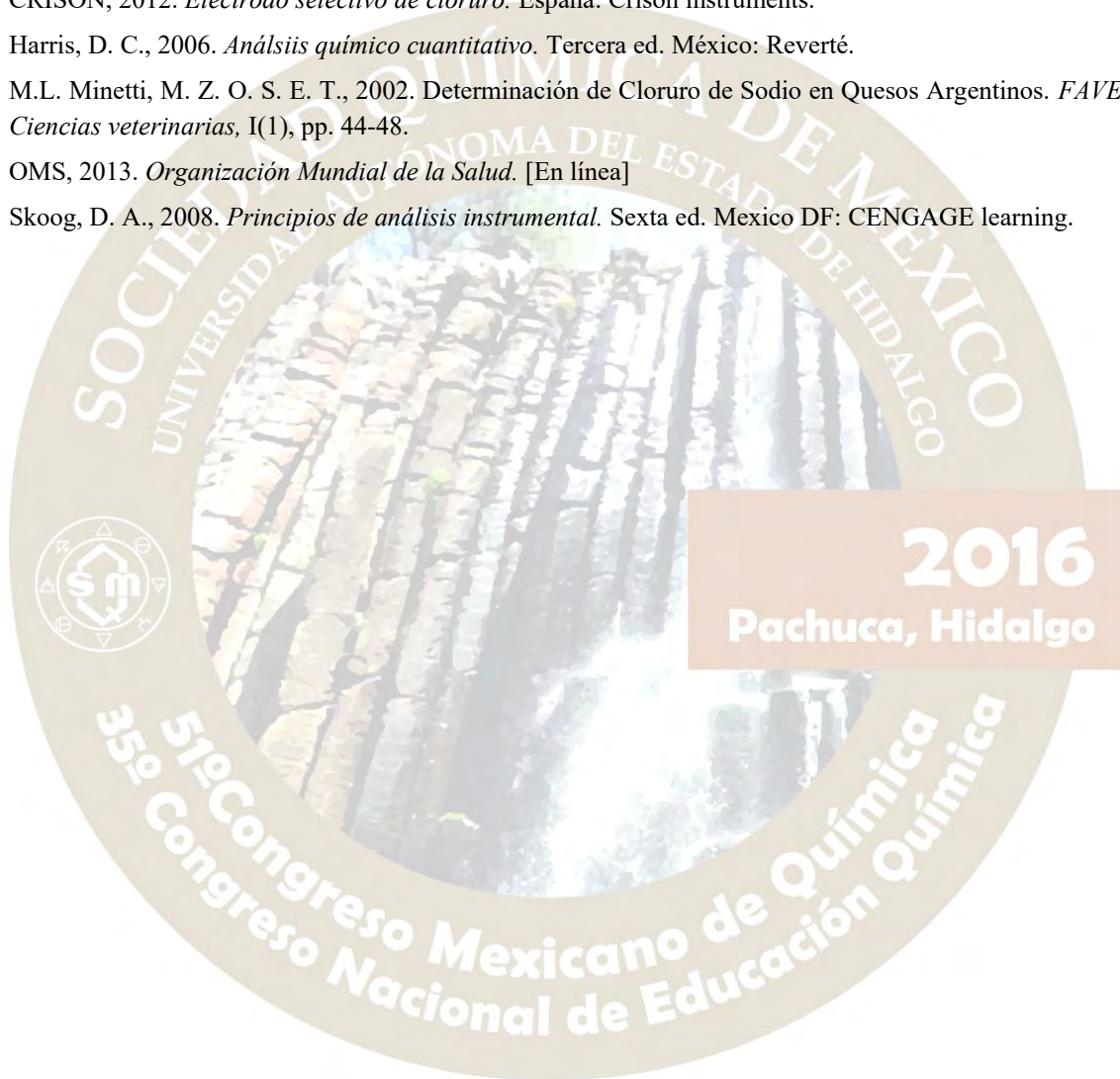
El uso del microdispensador HAMILTON 600 como disolutor, es equiparable a trabajar con material volumétrico en cuanto al método, ya que no se encontraron diferencias significativas entre los resultados maroscópicos y microscópicos, exceptuando la pendiente del electrodo.

Agradecimientos

Las y los autores agradecen el apoyo financiero brindado por el proyecto PAPIME “Diseño de nuevas prácticas de laboratorio: uso de un microtitulador automático adaptado por los autores de la propuesta” con clave PE212416, sin el cual el presente trabajo no se habría podido llevar a cabo.

Bibliografía

- CRISON, 2012. *Electrodo selectivo de cloruro*. España: Crison instruments.
- Harris, D. C., 2006. *Análisis químico cuantitativo*. Tercera ed. México: Reverté.
- M.L. Minetti, M. Z. O. S. E. T., 2002. Determinación de Cloruro de Sodio en Quesos Argentinos. *FAVE-Ciencias veterinarias*, I(1), pp. 44-48.
- OMS, 2013. *Organización Mundial de la Salud*. [En línea]
- Skoog, D. A., 2008. *Principios de análisis instrumental*. Sexta ed. Mexico DF: CENGAGE learning.



Evaluación de la reacción de complejamiento Fe(III)-ciprofloxacino en el desarrollo de una metodología de análisis de quinolonas mediante FIA

Nancy Karen Nieto López¹, José Antonio Rodríguez Ávila¹, Ma. Elena Páez Hernández¹, Julián Cruz Borbolla¹

¹ Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo. Área Académica de Química, Laboratorio 1. Carr. Pachuca-Tulancingo Km. 4.5, Pachuca, Hidalgo. C.P. 42076. Tel: (771) 7172000 ext 2202.

nancy.nieto.7@gmail.com

RESUMEN

El uso de sistemas de análisis por inyección en flujo, ha generado el desarrollo de sistemas sencillos, precisos y exactos. El presente trabajo describe el diseño y la optimización de un sistema de flujo útil en la determinación espectrofotométrica del antibiótico ciprofloxacino en muestras farmacéuticas, basado en la reacción de complejación con Fe(III). El método propuesto presenta una frecuencia de análisis de 30 muestra h⁻¹ con un límite de detección de 2.91 mg l⁻¹.



EVALUACIÓN DE LA REACCIÓN DE COMPLEJAMIENTO FE(III)-CIPROFLOXACINO EN EL DESARROLLO DE UNA METODOLOGÍA DE ANÁLISIS DE QUINOLONAS MEDIANTE FIA

Nancy Karen Nieto López¹, José Antonio Rodríguez Ávila¹, Ma. Elena Páez Hernández¹, Julián Cruz Borbolla¹

¹ Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo. Área Académica de Química, Laboratorio 1. Carr. Pachuca-Tulancingo Km. 4.5, Pachuca, Hidalgo. C.P. 42076. Tel: (771) 7172000 ext 2202.

nancy.nieto.7@gmail.com

1. Introducción

El ciprofloxacino (CP) es un antibiótico que pertenece al grupo de las fluoroquinolonas con efectos bactericidas, cuya función es inhibir la replicación del ADN al unirse con la enzima ADN girasa. Se utiliza para el tratamiento de diversas infecciones. Se han reportado métodos para la determinación de este medicamento como las espectrofotométricas [1-5], cromatográficas [6], electroforéticas, electroanalíticas y espectrofluorimétricas. Estos últimos proporcionan ventajas prácticas y económicas respecto a otros. La determinación espectrofotométrica de CP suele llevarse a cabo mediante reacciones de oxidación, formación de pares iónicos y formación de quelatos [1-5].

El uso de sistemas automatizados de flujo continuo, principalmente el análisis por inyección en flujo (FIA), han generado el desarrollo de sistemas sencillos, precisos y exactos. Por lo cual, el presente trabajo describe el diseño y la optimización de un sistema FIA útil en la determinación espectrofotométrica de CP en muestras farmacéuticas. El método propuesto se basa en la reacción de complejación del CP con Fe(III). La optimización del método de análisis se realizó mediante un diseño de parámetros de Taguchi $L_9(3^4)$, el cual permite discriminar los efectos de los factores de control y el ruido aleatorio.

2. Experimental

2.1 Determinación de la estequiometría de hierro -CP₂

Se determinó la estequiometría del complejo formado entre la CP y el Fe(III) mediante una valoración espectrofotométrica a 440 nm. Los datos fueron analizados mediante el método de variaciones continuas mediante las siguientes condiciones. Se colocan 4.0 ml de una solución que contiene CP de 0.003 mol l^{-1} y 3 ml de H_2SO_4 $7.5 \times 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$. Se adicionan alícuotas de 50 μl de disolución de Fe(III) $0.0025 \text{ mol l}^{-1}$ (en H_2SO_4 $7.5 \times 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$). El registro de las señales analíticas se realizó utilizando un espectrofotómetro Perkin-Elmer modelo lambda 40.

2.2 Análisis de muestras mediante FIA

Una disolución patrón de $1000.00 \text{ mg l}^{-1}$. Las distintas disoluciones estándar fueron preparadas semanalmente mediante dilución de la disolución patrón. En la Figura 1 se muestra el sistema empleado para la determinación de CP, el cual consiste en una bomba peristáltica (BP) que está conectada a una válvula de inyección de cuatro vías (V), que esta su vez está conectada con un reactor de mezcla (R). El registro de las señales analíticas se realizó utilizando un espectrofotómetro (D) Perkin-Elmer modelo lambda 40 acoplado a una celda de cuarzo de 18.0 μl de volumen interno y 1cm de paso óptico.

El sistema de análisis optimizado inicia con la inyección de 300 μl de muestra (CP) en la disolución de transporte compuesta por H_2SO_4 ($1 \times 10^{-2} \text{ mol l}^{-1}$) y Fe(III) (0.015 mol l^{-1}) que fluye por el canal DT. Las soluciones son transportadas a través del reactor (60 cm) hacia el detector a un flujo de 1.2 ml min^{-1} . El complejo formado de color amarillo se detecta a 440 nm.

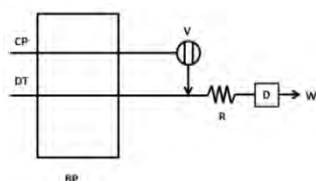


Figura 1. Diagrama del sistema usado para determinación de CP. BP, Bomba peristáltica; V, válvula de selección; R, reactor de mezcla; D, detector (440nm); W, desechos

3. Resultados y discusión

3.1 Determinación de la estequiometría del complejo hierro-CP₂

La Figura 2.a muestra los espectros obtenidos en la región visible de los experimentos partiendo de sulfato férrico, observándose que conforme aumenta la cantidad de Fe(III) adicionado, se incrementa la señal obtenida. La Figura 3.b muestra la variación de la intensidad respecto a la relación [Fe(III)]/[CP], encontrándose una relación estequiométrica 1:2.

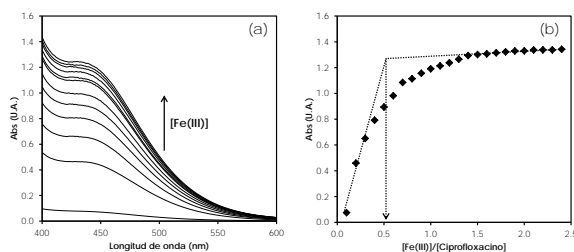


Figura 2. (a) espectros UV-Vis obtenidos durante la valoración de CP con Fe(III) y (b) gráfico de variaciones continuas.

3.2 Optimización de las variables del sistema de flujo

Para la optimización del método se realizó un diseño de parámetros Taguchi L₉(3⁴), el cual permite discriminar los efectos de los factores de control, los factores incontrolables, y el ruido aleatorio. Se obtuvo una matriz de diseño, como se muestra en Tabla 1, en la cual se indica la combinación de factores y niveles de cada experimento, así como la respuesta de salida. Este diseño permite la evaluación de los distintos parámetros en un número bajo de experimentos.

Los parámetros seleccionados son: 1) caudal de trabajo, 2) volumen de inyección, 3) longitud del reactor de reacción y 4) Concentración de Fe(III) en la disolución de transporte. Cada una de las experiencias se realizaron por triplicado con disoluciones de CP de concentración de 20 a 100 mg l⁻¹ determinando el valor de la sensibilidad analítica (mAbs ml mg⁻¹) de cada experimento.

Tabla 1. Matriz de diseño de parámetros Taguchi

Q (ml/min)	Vi (μl)	LR (cm)	[Fe(III)] (mM)	Sensibilidad (mAbs ml mg ⁻¹)
0.8	200	30	5	0.75
0.8	300	60	10	2.16
0.8	400	90	15	3.78
1.2	200	60	15	3.03
1.2	300	90	5	2.73
1.2	400	30	10	2.44
1.6	200	90	10	0.98
1.6	300	30	15	4.45
1.6	400	60	5	2.70

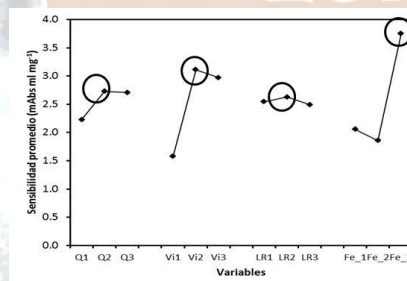


Figura 3. Efecto de los factores control en sensibilidad analítica. Q, caudal; Vi, volumen de inyección; LR, longitud del reactor; Fe_ concentración de Fe(III) en la solución acarreadora.

Analizando los datos del diseño se obtiene el gráfico de medias que se presenta en la Figura 3. A partir de la gráfica de obtienen las condiciones más adecuadas para el análisis de CP, las cuales son: caudal de 1.2 ml min⁻¹; volumen de inyección de 300 μl; longitud del reactor de 60 cm; y [Fe(III)] en la solución acarreadora de 0.015 mol l⁻¹. La variable con una mayor contribución es la [Fe(III)] con un 46.7%, que se

relaciona con la formación del complejo cromóforo, seguida del volumen de inyección 37.7%, cuyo comportamiento se relaciona a fenómenos de difusión dentro del reactor.

3.3 Parámetros analíticos

Bajo las condiciones optimizadas según se describió, se realizaron las líneas de calibrado utilizando disoluciones estándar en el intervalo de concentraciones entre 10.00 y 70.00 mg l⁻¹. La altura de la señal (U.A.) se midió por triplicado, construyéndose las líneas de calibrado a partir de la altura promedio. Las líneas de calibrado muestran una dependencia lineal entre la señal media y la concentración de CP presente en la solución estándar. La Tabla 2 y la Figura 4 muestran los parámetros de regresión de la línea de calibrado y el FIagrama obtenido, respectivamente.

Tabla 2. Parámetros de regresión de las líneas de calibrado, señal (U.A.) vs concentración de CP (mg l⁻¹).

Parámetro	Valor
Raíz cuadrada de la varianza residual, s_e	7.72
Ordenada en el origen, $b_0 \pm ts(b_0)$ (mAbs)	7.57 ± 9.97
Pendiente, $b_1 \pm ts(b_1)$, (mAbs ml mg ⁻¹)	8.76 ± 0.51
Intervalo lineal (mg l ⁻¹)	8.70-60.00
Límite de detección (mg l ⁻¹)	2.91
Repetitividad (%DER, n=3, 30.0 mg l ⁻¹)	1.17
Reproducibilidad (%DER, n=3, 30.0 mg l ⁻¹)	5.17

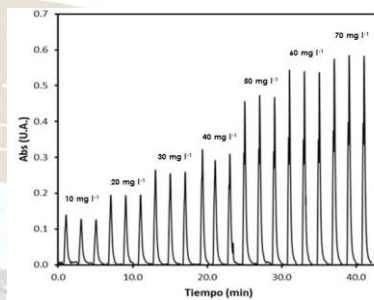


Figura 4. FIagrama correspondiente a la inyección de soluciones patrón de CP (10-70 mg L⁻¹) en medio complejante.

2016
Pachuca, Hidalgo

El método optimizado se aplicó al análisis de muestras farmacéuticas. La concentración determinada mediante FIA (494 ± 1.9 mg tableta⁻¹) fue contratada con el análisis de la muestra ron analizadas mediante HPLC (495 mg tableta⁻¹), encontrándose que no existen diferencias significativas entre los resultados obtenidos por ambas metodologías.

4. CONCLUSIONES

En este trabajo se determinó la estequiometría del complejo por medio del método de variaciones continuas, obteniéndose una estequiometría 1:2, metal:ligante. Así mismo se desarrolló un sistema de análisis por inyección en flujo con detección espectrofotométrica el cual permite el análisis de 30 muestras h⁻¹ con un consumo de reactivos mínimo, teniendo las ventajas de las técnicas de análisis en flujo (simplicidad, velocidad y bajo costo).

5. BIBLIOGRAFÍA

- Harris C. Daniel, Análisis Químico Cuantitativo. Sexta Edición. Editorial Reverté, (2007)
- El-Walily A.F.M., Belal S.F., and Bakry R.S. *J. Pharm. Biomed. Anal.* 14 (1996):561–569.
- Suliman F.E.O. and Sultan S.M., *Talanta.* 43 (1996):559– 568.
- Farhan Ahmed Siddiqui, Arayne Saeed M., Najma Sultana, et al.. *Med. Chem. Res.* 19, (2010) 1259–1272.
- El-Brashy A.M., Metwally M. E., El-Sepai F.A., *Bull. of Kor. Chem. Soc.* 25 (2004) 365–372.
- Real Farmacopea Española, 2ª edición. Ministerio de Sanidad y Consumo. Madrid, España (2003)

CUANTIFICACIÓN DE GLUCOSA EN SUEROS DE USO FARMACÉUTICO.

Lucero Hernández-García, Manuel Alejandro Hernández-Olivares, Linda Alzucena Luna-Ortega, Alberto Rojas-Hernández*.

Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa, Departamento de Química, Área de Química Analítica. San Rafael Atlixco 186. Col. Vicentina, Iztapalapa, Distrito Federal. C.P. 09340. Tel. 52-55-58044670. Fax. 52-55-58044666

e-mail: luzhg2609@gmail.com, suemi918@xanum.uam.mx.

Resumen

En el presente trabajo se realizó la determinación de glucosa en sueros de grado farmacéutico. La cuantificación se elaboró por medio de espectroscopia de infrarrojo cercano (NIR), espectroscopia de infrarrojo medio (MIR) y polarimetría en 589nm y 365nm. En los métodos NIR y MIR se utilizó PLS (Partial Least Squares) para construir un modelo de calibración, mientras que para polarimetría se utilizó una curva de calibración, dando como resultado una predicción para la concentración de glucosa en los sueros. La técnica de curva de calibración se usó para modelos univariantes y PLS para modelos multivariantes, los resultados obtenidos muestran que las técnicas utilizadas son confiables para la determinación de glucosa.

Introducción

La glucosa es uno de los carbohidratos más conocidos y, posiblemente, también uno de los más importantes en el metabolismo para los seres vivos ya que es una de las moléculas encargadas de proporcionar gran cantidad de energía para el cuerpo humano, los animales y las plantas [1]. Se trata de un monosacárido o azúcar simple que consta de seis átomos de carbono, que tiene de fórmula molecular $C_6H_{12}O_6$.

La obtención de la glucosa para seres humanos y animales se obtiene principalmente por medio de la dieta diaria, al igual que muchos otros compuestos la falta o el exceso de ésta puede llevar a complicaciones en la salud como lo es la diabetes, provocando daño a diversos órganos vitales, principalmente al cerebro. En algunos casos de hipoglucemia o deshidratación, la falta de glucosa se puede contrarrestar con la administración de alimentos naturales con alto contenido en glucosa (por ejemplo, miel y jugos naturales) o sueros glucosados por vía intravenosa [2].

Los métodos que se han desarrollado para la cuantificación de la glucosa principalmente son aplicados a muestras biológicas, en el mayor de los casos estudios sanguíneos, frutas y a muestras de jugos naturales que se pretenden sacar al mercado. Entre estos métodos se encuentran principalmente estudios por espectroscopia y HPLC [3,4].

En este trabajo se determinó el contenido de glucosa en sueros glucosados comerciales, por medio de espectroscopia de infrarrojo cercano (NIR), espectroscopia de infrarrojo medio (MIR) y polarimetría. Para el tratamiento de datos de las dos primeras técnicas mencionadas, se utilizó el método de calibración multivariante PLS [5], (por sus siglas en inglés, Partial Least Squares).

Experimentación

CURVA DE CALIBRACIÓN.

En un matraz de 50mL se preparó una solución madre 2.89M de α -D-glucosa (Sigma-Aldrich, 96%), para disolver el sólido se colocó en baño de ultrasonido BRANSON 2800, con agua desionizada a temperatura ambiente.

Para la curva de calibración: A partir de la solución madre se realizaron diferentes diluciones en un intervalo de concentraciones de 0.07M- 2.02M en 5mL, aforadas con agua desionizada. Cada solución fue medida por polarimetría, NIR y MIR.

Polarimetría: Se utilizó un polarímetro Anton Paar MCP 300, equipado con sistema Peltier para el control de temperatura; con una celda de aleación de Al y ventanas de cuarzo, de longitud de paso óptico 10 cm y con capacidad de 2mL. Se realizaron dos curvas de calibración a diferentes longitudes de onda, una a 589nm y la otra 365nm, ambas a 25°C.

NIR: Se utilizó un equipo Perkin Elmer LAMBDA 950 UV/Vis/NIR Spectrophotometer. Equipado con celdas de cuarzo de longitud de paso óptico igual 1 cm, con capacidad de 3mL. Las mediciones se realizaron en un intervalo de 850nm - 1250nm. En este caso se utilizó aire como blanco, para calibrar la señal de fondo.

MIR: Se utilizó un equipo Perkin-Elmer, PE Spectrum-GX Research-Grade FT-IR Spectrometer con un aditamento de ATR. Cada solución se midió en un intervalo de 400 cm⁻¹ a 4000 cm⁻¹, con 8 barridos. En este caso se utilizó agua para obtener la señal de fondo (background).

PLS: Se utilizó el programa Minitab 17 para la regresión multivariante de PLS.

Para las soluciones problema se utilizaron sueros glucosados comerciales, uno al 50% m/v para uso veterinario y otro al 5% m/v solución inyectable.

Resultados

Las curvas de calibración de glucosa, obtenidas por polarimetría [6] se muestran en la Figura 1, tanto a 589nm como a 365nm. Ambas curvas presentan una tendencia lineal, con un coeficiente de correlación cuadrático mayor a 0.999, valor que nos indica que los datos se ajustan a una línea recta. Por lo tanto, las soluciones problema pueden ser interpoladas para conocer el valor real de la glucosa en productos comerciales (Tabla 1).

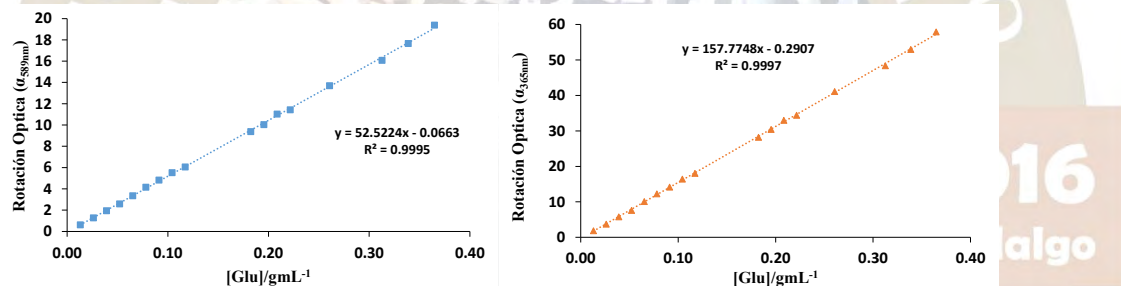


Figura 1. Curva de calibración de glucosa obtenida por polarimetría; (a) Rotación óptica medida a 589nm y (b) Rotación óptica medida a 365nm. Los marcadores ■ y ▲ representan los datos experimentales y la línea punteada la regresión lineal.

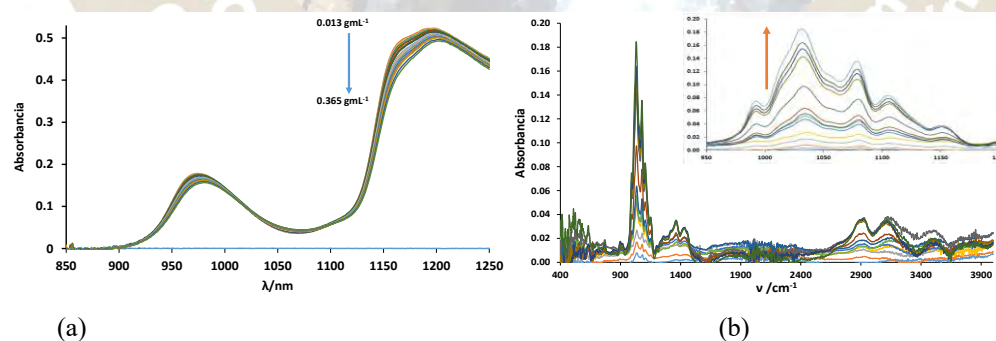


Figura 2. Espectros de los estándares a partir de dos técnicas diferentes: (a) Infrarrojo cercano (NIR), medidos de 850-1250nm, (b) Infrarrojo medio (MIR), espectros medidos entre 400-4000 cm⁻¹.

Para la cuantificación de glucosa por los métodos NIR y MIR se obtuvieron los espectros de la Figura 2. En esa figura se muestra que el cambio en absorbancia de las muestras es pequeño, aun en el intervalo de 1500 a 1600 nm en NIR y en el intervalo de 900 a 1200 cm⁻¹ en MIR, dentro intervalo de concentraciones estudiado. Es así que construir una curva de calibración con esta serie de espectros lleva a mucha incertidumbre en el análisis cuantitativo de glucosa, a pesar de que, en dichos intervalos de longitud de onda (NIR) y número de onda (MIR), se observa una tendencia lineal de la absorbancia como función de la concentración de la glucosa. Es por ello que se aplicó una regresión multivariante PLS en diferentes

intervalos de los espectros, tanto para los datos de NIR como los de MIR, aun cuando en esos otros intervalos espectrales es claro que las absorbancias no presentan una tendencia lineal con la concentración de glucosa [7,8]. De esta manera se pueden obtener resultados adecuados en el análisis químico cuantitativo de la glucosa por espectroscopia IR (Tabla 1).

Tabla 1. Resultados obtenidos para el análisis de glucosa en sueros, para los diferentes métodos estudiados en el presente trabajo.

Técnicas		Solución problema 50% m/v			Solución problema 0.05%
		1ra g/mL	2da g/mL	3ra g/mL	
Nominal		0.50	0.50	0.50	0.05
Polarimetría	589nm	0.493±0.003	0.505±0.003	0.502±0.003	0.053±0.003
	365nm	0.489±0.002	0.500±0.002	0.504±0.002	0.051±0.002
NIR (PLS)		0.495±0.001	0.450±0.002	0.484±0.001	0.047±0.002
MIR (PLS)		0.488 ± 0.018	*	0.531 ± 0.017	**
MIR (Curva de calibración univariante a 1100 cm ⁻¹)		0.517±0.005	0.441±0.005	0.511±0.005	**

* No se determinó.

** El valor de absorbancia al interpolar está en la parte inferior de la curva de calibración y no da buen resultado.

Conclusiones

La optimización simultánea de curvas de calibración para polarimetría y el análisis PLS aplicado a secciones de los espectros de NIR y MIR, de soluciones de glucosa, mostraron ser buenas técnicas de análisis cuantitativo, con un coeficiente de correlación cuadrático mayor a 0.99, para las representaciones lineales típicas de ambos métodos. Los resultados obtenidos en esta investigación demuestran que las técnicas por espectroscopia NIR y MIR para analizar glucosa en productos comerciales es una buena forma de detección y comparación con polarimetría, como método univariante de comparación.

Referencias

- [1] D. Voet, J. G. Voet. *Bioquímica*. Ed. Médica Panamericana, 2006.
- [2] J. Chen, L. Wu, T. Pan, J. Xie, H. Chen. *Seventh International Conference on Fuzzy Systems and Knowledge Discovery (FSKD 2010)*. 2010, 2159-2163.
- [3] A. Rahman. *Modern Applied Science*. 2008, 2, 151.
- [4] Y. Liu, Y. Ying, H. Yu, X. Fu. *J. Agric. Food Chem.* 2006, 54, 2810.
- [5] I. F. Duarte, A. Barros, I. Delgadillo, C. Almeida, A. M. Gil. *J. Agric. Food Chem.* 2012, 50, 3104.
- [6] S. Huanca, Ch. Espinal, P. Mollinedo, *Bolivian J. of Chemistry*. 2015, 32, 24-29.
- [7] L. Xie, X. Ye, D. Liu, Y. Ying. *Food Chemistry*. 2009, 114, 1135-1140
- [8] J. Chen, M. A. Arnold, G. W. Small. *Anal. Chem.* 2004, 76, 5405.

IMPLEMENTACIÓN Y VALIDACIÓN DE UNA METODOLOGÍA PARA LA CUANTIFICACIÓN DE ALQUILFENOLES Y SUS ETOXILADOS EN CUERO POR CROMATOGRAFÍA DE GASES ACOPLADO A ESPECTROMETRÍA DE MASAS

Lidia González Hernández¹, María de la Luz Vera Yépez¹, José Ismael Montelongo Hernández¹, Sandra Paola Colmenero Martínez¹, María Teresa Ortuño Arzate¹

1. CIATEC, Centro de Innovación Aplicada en Tecnologías Competitivas, Dirección de Servicios Tecnológicos, Laboratorio de Análisis Químicos. Omega 201, Industrial Delta, León, Guanajuato, C.P. 37545. Teléfono +52 (477) 7100011 ext. 14310, e-mail: lgonzalez@ciatec.mx.

Resumen

El objetivo del presente trabajo fue la implementación y validación de un método analítico para cuantificar los alquilfenoles (AP) y alquilfenoles etoxilados (APEO) en muestras de cuero sintético. El análisis emplea la técnica de cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas (GC-MS). Debido a los efectos adversos que pueden generar a la salud humana y ambiente los AP y APEO, es importante contar con una metodología analítica validada capaz de determinar los niveles de concentración de ambos compuestos en muestras de cuero sintético empleadas en productos de consumo.

Introducción

Los alquilfenoles etoxilados (APEO) como el octilfenol (OPEO₁₀) y nonilfenol (NPEO₉) se emplean en la industria del cuero como agentes tensoactivos no iónicos. Este tipo de sustancias son insolubles en agua y su biodegradación produce contaminantes persistentes con efectos adversos en sistema endocrino; por ejemplo, el nonilfenol etoxilado (NPEO₉) produce nonilfenol (NP), sustancia tóxica para muchos organismos, especialmente los acuáticos. Por esta razón, la liberación de estos compuestos al ambiente debe evitarse. En 2003 la directiva Europea 2003/53/EC restringe la venta y uso de nonilfenol (NP), octilfenol (OP), octilfenol etoxilado (OPEO₁₀) y nonilfenol etoxilado (NPEO₉), la cual está incluida como parte del reglamento (CE) número 1907/2006 relativo al registro, evaluación, autorización y restricción de sustancias y preparados químicos (REACH, por sus siglas en inglés).

Exposición

Materiales y equipos

Todos los reactivos y disolventes utilizados en la determinación son grado cromatográfico o de alta pureza. Los estándares y/o materiales de referencia son trazables a NIST. Para el análisis de AP y APEO, se trabajó con los siguientes instrumentos del laboratorio: Balanza analítica, baño ultrasónico, evaporador rotatorio y cromatógrafo de gases con detector selectivo de masa.

Método

Tratamiento de muestra

Las muestras de cuero se extrajeron con acetonitrilo en baño ultrasónico, el extracto obtenido se analizó por GC-MS para la cuantificación de NP y OP, empleando 4n-nonilfenol como estándar interno. El contenido de OPEO₁₀ y NPEO₉ en el extracto, se convierte en NP y OP, empleando triyoduro de aluminio como agente de ruptura del enlace etoxilo. La cuantificación de OPEO₁₀ y NPEO₉ se calculó con base en la respuesta de NP y OP liberados.

Condiciones cromatográficas y adquisición en el espectrómetro de masas

Tabla 1. Condiciones instrumentales

Modo de Inyección	Splitless pulsado
Temperatura del inyector	250 °C
Volumen de Inyección	1 µL
Temperatura de la Línea de Transferencia	280 °C
Gas de arrastre	Helio
Velocidad de Flujo	1 mL/min
Programa de temperatura	80°C por 1 min; 20°C/min hasta 180°C por 2 min; 5°C/min a 195°C por 1 min; 20°C/min a 280°C por 10 min.
Columna cromatográfica	Columna capilar 5 % fenil 95 % metilpolisiloxano Agilent HP-5MS Longitud 30 m; diámetro interno: 0,25 mm; espesor de fase estacionaria: 0,25 µm
Espectrómetro de masas	Simple cuadrupolo y modo de ionización por impacto electrónico (IE)
Modo de adquisición de datos	SIM/SCAN
Rango de masas	40-300 amu
Temperatura de la Fuente Espectrómetro de masas	230°C
Temperatura del cuadrupolo	150°C
Solvent Delay	4,5 min

Tabla 2. Iones seleccionados para la identificación y cuantificación en modo de adquisición de monitoreo de ion selectivo (SIM) para la determinación de AP y APEO.

Analito	Fórmula empírica	Abreviatura	Número de CAS	Iones
4-Nonilfenol (mezcla de isómeros)	C ₉ H ₁₉ -C ₆ H ₄ -OH	NP	84852-15-3	107,121,135,149
4-tert-octilfenol	C ₈ H ₁₇ -C ₆ H ₄ -OH	OP	140-66-9	135,206
Nonilfenol etoxilado	C ₉ H ₁₉ -C ₆ H ₄ -(OC ₂ H ₄) _n OH (N≅9)	NPEO ₉	9016-45-9	107,121,135,149
Octilfenol etoxilado	C ₈ H ₁₇ -C ₆ H ₄ -(OC ₂ H ₄) _n OH (N≅10)	OPEO ₁₀	9002-93-1	135,206
4n-nonilfenol (estándar interno)	C ₉ H ₁₉ -C ₆ H ₄ -OH	4n-NP	104-40-5	107,220

Validación de la metodología

Previo a la medición de muestras reales de cuero, se llevó a cabo la validación de la metodología analítica con el fin de determinar diversos parámetros importantes que definen el desempeño y confiabilidad de los resultados. Se realizó mediante el tratamiento y análisis de varias réplicas de muestras de cuero sintético a concentración conocida (preparadas en el laboratorio o a partir de materiales de referencia trazables). Los parámetros determinados fueron los siguientes:

- Límite de detección
- Límite de cuantificación y práctico de cuantificación
- Intervalo lineal
- Intervalo de trabajo
- Precisión
- Exactitud

Resultados

Método	ANÁLISIS DE AP y APEO			
Matriz	Cuero			
Parámetros de validación	Compuesto			
	OP	NP	OPEO ₁₀	NPEO ₉
Límite de detección (LDM) mg/kg	0,07	0,06	0,53	0,12
Límite de cuantificación (LCM) mg/kg	0,36	0,32	2,67	0,59
Límite práctico de cuantificación (LPC) mg/kg	1,00	1,03	3,98	3,99
Intervalo lineal (mg/L)	0,1 a 20,0	0,1 a 20,0	2,0 a 50,0	2,0 a 50,0
Coefficiente de correlación (r) de la curva de calibración	>0,99	>0,99	>0,99	>0,99
Intervalo de trabajo nivel medio (mg/kg)	1,0 a 40,0	1,0 a 40,0	4,0 a 100,0	4,0 a 100,0
Precisión*				
Repetibilidad (r) %RSD	1,92	0,48	1,80	0,77
Exactitud				
Sesgo (mg/kg)	3,01	0,49	1,01	2,35
% Recuperación	85,01	97,63	97,97	95,29

*La precisión intermedia se evaluó para el nivel de concentración media del intervalo de trabajo.

Finalmente, se evaluaron los porcentajes de recuperación en muestra de cuero sintético fortificado con AP (NP y OP) a concentración de 1 mg/kg y 20 mg/kg; con APEO (NPEO₉ y OPEO₁₀) a 4 mg/kg y 50 mg/kg; cumpliendo con los criterios de aceptación de 70 – 130 % para métodos cromatográficos.

Conclusiones

Se logró la implementación y validación de un método analítico confiable para cuantificar AP y APEO en cuero sintético, que permitirá monitorear la presencia de estos contaminantes en productos de consumos y materias primas.

Bibliografía

1. ISO/DIS 18218-2 Leather — Determination of ethoxylated alkylphenols — Part 2: Indirect method (2015).
2. ISO/DIS 18218-1 Leather — Determination of ethoxylated alkylphenols — Part 1: Direct method (2015).
3. Eurachem Guide, The fitness for purpose of analytical methods, a laboratory guide to method validation and related topics, second edition 2014.
4. He-Wei Ma, Ya Cheng. Determination of free and ethoxylated alkylphenols in leather with gas chromatography-mass spectrometry. Journal of Chromatography A. 1217 (2010) 7914-7920.

SIMULACIÓN DE RESPUESTA DE BIOSENSORES MULTIENTZIMÁTICOS PARA EL ANÁLISIS MULTIPARAMÉTRICO CON UN SOLO DISPOSITIVO

Autores: **Edgar González López**¹, Carlos Andrés Galán Vidal^{1*}, José Antonio Rodríguez Ávila¹, Luis Humberto Mendoza Huizar¹, María Elena Páez Hernández¹.

Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo. Área Académica de Química. Carretera Pachuca-Tulancingo, Km 4.5, Mineral de la Reforma, Hidalgo. C.P. 42184. Tel: 771 717 20 00 Ext. 2202, Fax 771 717 20 00 Ext. 6502. go264034@uaeh.edu.mx, galanv@uaeh.edu.mx, josear@uaeh.edu.mx, hhuizar@uaeh.edu.mx, paezh@uaeh.edu.mx

Resumen

En el presente trabajo se presenta la simulación de la respuesta voltamperométrica y cronoamperométrica de un biosensor multientzimático para el análisis de glucosa, colesterol y triglicéridos con un solo dispositivo. Los resultados fueron procesados mediante regresión lineal múltiple MLR, regresión de componentes principales PCR y regresión de mínimos cuadrados parciales PLS, encontrando que se obtienen los mejores resultados con MLR procesando la información voltamperométrica, obteniendo porcentajes de error relativo menores al 10% en promedio.

Introducción

El incremento en la ingesta de alimentos indulgentes y del sedentarismo ha provocado un aumento alarmante en la prevalencia del síndrome metabólico en la población mexicana. Estos padecimientos, claramente asociados a hiperglucemia y dislipidemia, se han convertido en una de las principales causas de muerte y discapacidad en México [1], por lo que la prevención, el diagnóstico y el tratamiento oportuno de estas enfermedades es de gran relevancia [2]. En este sentido es necesario contar con alternativas para la monitorización de glucosa, colesterol y triglicéridos que permitan cuantificar estos analitos en sangre de manera sencilla y económica tanto en el consultorio como en el hogar.

Los biosensores amperométricos se han constituido en la actualidad como una de las alternativas analíticas más fiables para la cuantificación en campo de glucosa, colesterol y triglicéridos; sin embargo, los dispositivos desarrollados hasta el momento son monoparamétricos, lo que implica un incremento en el costo y tiempo para llevar a cabo la cuantificación de los tres analitos [3,4].

En el presente trabajo se propone y explora el comportamiento de un biosensor multientzimático tripamétrico para la cuantificación de glucosa, colesterol y triglicéridos con un solo dispositivo mediante el procesamiento de las señales voltamperométricas y cronoamperométricas mediante análisis multivariante [5-7].

Materiales y Métodos

Para obtener los voltamperogramas y cronoamperogramas se modeló un biosensor amperométrico construido a partir de un electrodo de carbón vítreo (0.0707 cm^2) sobre el que se depositó una capa de 7,7,8,8-tratracianoquinodimetano (TCNQ) como mediador y sobre ésta una membrana enzimática formulada con glucosa oxidasa, colesterol oxidasa, lipasa, glicerol quinasa y glicerol fosfato oxidasa. Así, al interaccionar el biosensor con una mezcla de glucosa, colesterol y triglicéridos, se producirá una intensidad de corriente proporcional y ponderada a la concentración de los analitos, generándose de esta manera información multivariante. Para la simulación se consideró una constante de transferencia electrónica es de $5.0 \times 10^{-6} \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$, $E^{\circ} = 0.127 \text{ V}$ (SCE) y coeficientes de difusión de 5.6×10^{-10} , 1.8×10^{-10} y $1.04 \times 10^{-11} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ para los tres analitos respectivamente [8-11].

Para realizar la simulación se utilizó el software DigiElch 7.0 considerando en el caso de la voltamperometría lineal una velocidad de barrido de $0.020 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$ en una ventana de potencial de -0.1 V hasta 1.0 V ; para las simulaciones cronoamperométricas se consideró un potencial impuesto de 0.3 V . Es

importante mencionar que la simulación realizada reprodujo adecuadamente los resultados obtenidos experimentalmente bajo las mismas condiciones. La información generada fue procesada y evaluada mediante el software Minitab 17.1.0.

Resultados y Discusión

Los resultados voltamperométricos y cronoamperométricos obtenidos para diferentes combinaciones ternarias de glucosa, colesterol y triglicéridos se presentan en la figura 1, [12-14].

A partir de cada uno de los 10 voltamperogramas (Fig. 1), se obtuvieron las intensidades de corriente para 0.0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4 y 0.5 V, generándose una matriz de resultados de 10x6. Por otra parte, mediante los cronoamperogramas se obtuvieron las intensidades de corriente a 5, 10, 20, 35, 50 y 65 segundos (Fig. 1), generándose igualmente una matriz de resultados de 10x6.

Al procesar la matriz de resultados voltamperométricos mediante MLR, se encuentra una buena predicción de concentraciones a partir de las ecuaciones de concentración generadas (Ecs 1-3) (Tab. 1)

$$[\text{glucosa}] = -0.1778 + 0.0466(I_{0.0V}) - 0.03574(I_{0.1V}) + 0.06121(I_{0.2V}) - 0.0652(I_{0.3V}) + 0.01755(I_{0.4V}) - 0.2526(I_{0.5V}) \quad \text{Ec. 1}$$

$$[\text{colesterol}] = 0.321 - 1.214(I_{0.0V}) + 0.06682(I_{0.1V}) - 0.1252(I_{0.2V}) + 0.1529(I_{0.3V}) - 0.3996(I_{0.4V}) + 0.5862(I_{0.5V}) \quad \text{Ec. 2}$$

$$[\text{triglicéridos}] = -0.019 + 1.059(I_{0.0V}) + 0.0056(I_{0.1V}) + 0.0667(I_{0.2V}) - 0.1180(I_{0.3V}) + 0.3166(I_{0.4V}) - 0.402(I_{0.5V}) \quad \text{Ec. 3}$$

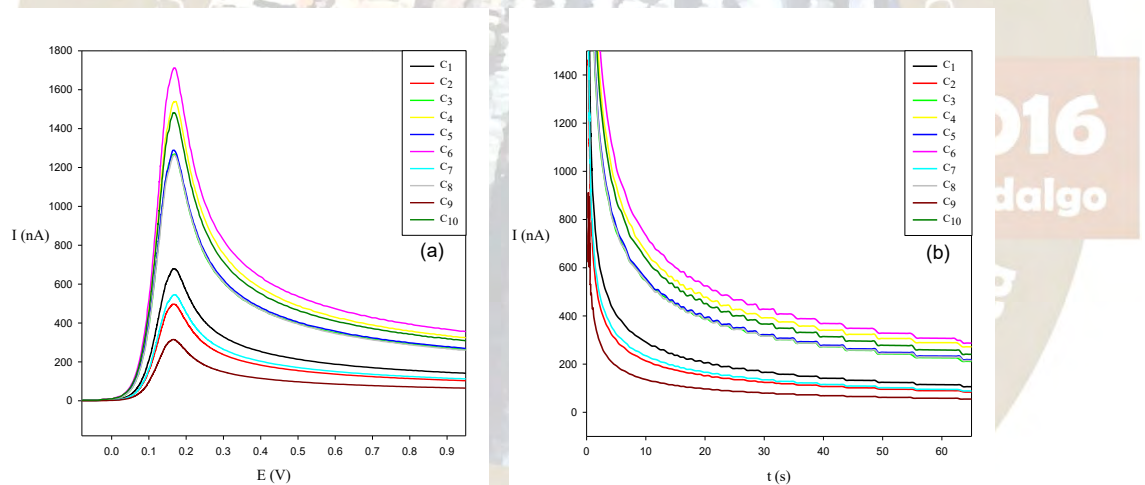


Figura 1. Voltamperogramas (a) y cronoamperogramas (b) de diferentes mezclas de glucosa, colesterol y triglicéridos (conforme a las concentraciones de Tab. 1).

Tabla 1. Concentraciones pronosticadas de glucosa, colesterol y triglicéridos obtenidas mediante calibración lineal múltiple MLR a partir de la información voltamperométrica.

Sistema	Concentraciones de trabajo (C_i) en mM			Concentraciones Pronosticadas (C_p) mM			%Error _[glucosa]	%Error _[colesterol]	%Error _[triglicéridos]
	Glucosa	Colesterol	Triglicéridos	Glucosa	Colesterol	Triglicéridos			
C1	1.90	5.00	0.70	1.96	4.80	0.87	3.42	4.00	24.92
C2	1.20	4.00	0.45	1.17	4.11	0.21	2.09	2.83	53.53

C3	5.40	6.00	1.45	5.36	6.08	1.50	0.66	1.34	3.55
C4	6.10	8.00	2.45	6.08	8.10	2.15	0.28	1.30	12.22
C5	3.30	10.00	1.20	3.31	9.97	1.26	0.19	0.29	5.23
C6	6.80	9.00	1.70	6.83	8.90	1.84	0.44	1.16	8.41
C7	2.60	2.00	0.95	2.59	2.01	1.01	0.29	0.32	6.64
C8	4.70	7.00	1.95	4.72	6.94	1.98	0.43	0.82	1.43
C9	0.50	3.00	0.20	0.49	3.02	0.22	2.25	0.80	9.17
C10	4.00	11.00	2.20	3.98	11.06	2.20	0.62	0.57	0.02

$$\%Error_{[Analito]} = \frac{|C_t - C_p|}{C_t} * 100$$

Los valores de concentración pronosticados a partir de las ecuaciones de regresión para los tres analitos, no difieren significativamente de los alimentados para obtener los modelos como muestran las respectivas regresiones lineales y que idealmente deben presentar una ordenada al origen de cero y una pendiente de 1 (Fig. 2).

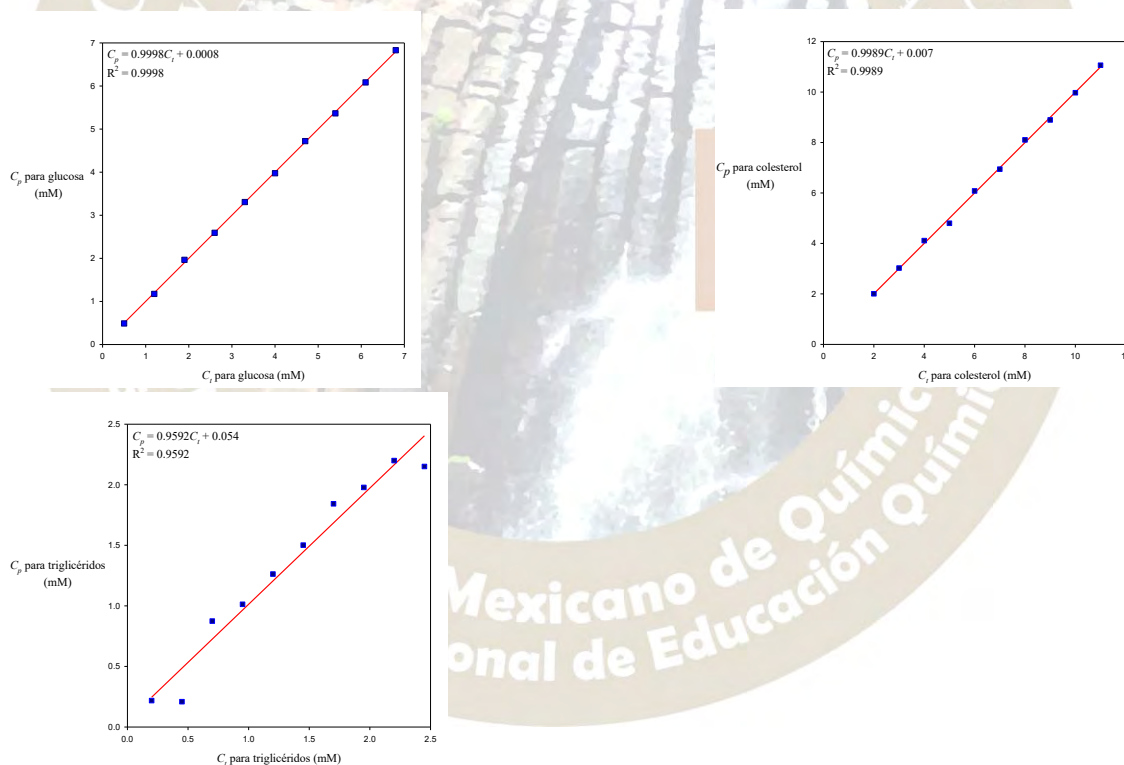


Figura 2. Concentraciones pronosticadas contra las de trabajo para MLR a partir de información voltamperométrica.

Al aplicar MLR a los datos cronoamperométricos, desafortunadamente los resultados no fueron tan buenos como los anteriores. Este hecho se atribuye a la contribución de la corriente capacitiva en los cronoamperogramas y a su escasa relación con la concentración de los analitos en la solución.

Al procesar la información cronoamperométrica y voltamperométrica mediante PCR, se encontraron porcentajes de error relativo promedio del 23 y 24% respectivamente, mientras que al analizar la

información mediante PLS los porcentajes de error relativo alcanzados disminuyeron en el caso voltamperométrico y fueron del mismo orden en el cronoamperométrico.

En todos los casos se encontró sistemáticamente que la concentración de triglicéridos reporta mayores errores en su predicción; situación debida a la menor contribución en la intensidad de corriente del biosensor ($\leq 8\%$). Este hecho es debido a la reducida sensibilidad en el reconocimiento de los triglicéridos por parte de la lipasa, glicerol quinasa y glicerol fosfato oxidasa.

Conclusiones

El presente trabajo demuestra que es posible desarrollar un biosensor amperométrico multienzimático para cuantificar simultánea y eficientemente glucosa, colesterol y triglicéridos con un solo dispositivo mediante el procesamiento de la información voltamperométrica mediante MLR.

Agradecimientos

El presente trabajo ha sido realizado gracias al financiamiento de la Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo y del CONACyT (Ref. CB-2014-242677). EGL agradece al CONACyT la beca otorgada para realizar sus estudios de posgrado (Ref. 596467). CAGV, JARA, LHMH y MEPE agradecen el apoyo y distinción recibida del SNI.

Bibliografía

- [1] Instituto Nacional de Estadística y Geografía, Principales causa de mortalidad por residencia habitual, grupos de edad y sexo del fallecido; 2013; <http://www.inegi.org.mx/est/contenidos/proyectos/registros/vitales/mortalidad/tabulados/ConsultaMortalidad.asp> (accesado marzo 1, 2016).
- [2] Wachter-Rodarte, N., Epidemiología del síndrome metabólico, *Gac. Méd. Méx.*, 2009, 145, 384.
- [3] Eggins, B. R., Chemical Sensors and Biosensors, John Wiley & Sons, Gran Bretaña, 2002.
- [4] del Valle, M., Electronic Tongues Employing Electrochemical Sensors, *Electroanalysis*, 2010, 22, 1539.
- [5] Mabbott, G. A., An Introduction to Cyclic Voltammetry, *J. Chem. Educ.*, 1983, 60, 697.
- [6] Oldham, K. B., Myland, J. C., Modelling cyclic voltammetry without digital simulation, *Electrochim. Acta*, 2011, 56, 10612.
- [7] Miller, J.N., Miller, J.C., Estadística y quimiometría para química analítica, 4ª edición, Pearson Educación, España, 2002.
- [8] Chaubey, A., Malhotra, B. D., Mediated biosensors: A review, *Biosens. Bioelectron.*, 2002, 17, 441.
- [9] <http://www.cchem.berkeley.edu/chem130a/past/2003Fall/g03hw/hw9.pdf> (accesado junio 10, 2016).
- [10] Cussler, E. L., Diffusion; mass transfer in fluid systems, Third Edition, Cambridge University Press, U.S.A., 2009.
- [11] Ababneh, Z. Q., Beloeil, H., Berde, C. B., Ababneh, A. M., Maier S. E., Mulkern, R. V., In vivo lipid diffusion coefficient measurements in rat bone marrow, *J. Magn. Reson.*, 2009, 27, 859
- [12] González López, Edgar. (2016). "Evaluación de biosensores amperométricos para el desarrollo de dispositivos multiparamétricos de interés biomédico", Tesis de Licenciatura, México: Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo.
- [13] Hernández, M., Galán, C. A., Álvarez, G. A., Páez, M. E., Desarrollo de un Biosensor Amperométrico en Configuración Plana Para la Cuantificación de Colesterol. *Inf. Tec.*, 2011, 22, 25.
- [14] Pundir, C.S., Narang, J., Determination of triglycerides with special emphasis on biosensors: A review, *Int. J. Biol. Macromolec.*, 2013, 61, 379.

QUÍMICA AMBIENTAL(QAMB)

SEPARACIÓN DE Cr(VI) DE SOLUCIONES ACUOSAS A TRAVÉS DE SU ADSORCIÓN EN SEMILLA DE AGUACATE.

Juan Serrano Gómez, María Fernanda Benítez Miranda, Hilario López González.

Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares. Carretera México-Toluca s/n, La Marquesa Ocoyoacac, México. C. P. 52750.

juan.serrano@inin.gob.mx

Resumen

Se investigó el comportamiento de adsorción de Cr(VI), en la forma química de iones cromato, en semilla de aguacate natural (SEMAG-N) y tratada con formaldehído (SEMAG-F), en función del tiempo de contacto y el pH inicial de la solución de Cr(VI). El proceso de adsorción es más rápido en el biomaterial SEMAG-F que en SEMAG-N, siendo la capacidad de adsorción de Cr(VI) en el equilibrio prácticamente igual para ambos materiales. El pH óptimo de retención de los iones cromato fue el mismo (pH 2) para ambos biomateriales.

Introducción.

En las últimas décadas la industria y las grandes ciudades han tenido un desarrollo acelerado y han llegado a convertirse en fuentes de contaminación ambiental, principalmente de los cuerpos de agua tanto superficiales como subterráneos; ya que en ellos se vierten las aguas de desecho sin tratamiento alguno. Entre los contaminantes químicos descargados al medio ambiente en las aguas de desecho se encuentran los metales pesados, considerados como muy tóxicos y entre esos metales se encuentran el As, Cd, Zn, Hg, Pb, Co, Cr y Ni. La eliminación de metales pesados de soluciones acuosas a través de su adsorción en materiales adsorbentes tanto orgánicos como inorgánicos ha sido ampliamente investigada. En la actualidad se investiga el uso de materiales adsorbentes orgánicos de bajo costo, tales como las biomasas no vivas obtenidas de vegetales. Por ejemplo, para la eliminación de Cr(VI) de soluciones acuosas se ha estado investigando el uso de plantas [1], algas [2] y frutas [3] entre otros biomateriales. El Cr es uno de los metales pesados más tóxicos y está ampliamente reconocido como un agente carcinogénico, por lo cual es necesario separarlo de los desechos industriales y municipales antes de descargar éstos al medio ambiente. El Cr se encuentra en sistemas acuosos en los estados de oxidación III y VI, siendo el Cr(VI) significativamente más tóxico debido a su elevada solubilidad y movilidad en agua. El límite para descargar cromo al medio ambiente es de 0.05 mg/L, de acuerdo a la Agencia de Protección del Medio Ambiente de los Estados Unidos. De este modo, en el presente trabajo se investigó la separación de Cr(VI), como iones cromato, a través de su adsorción en la biomasa semilla de aguacate natural (SEMAG-N) y modificada químicamente con formaldehído (SEMAG-F), en función del tiempo de contacto y del pH inicial de la solución de iones cromato.

Discusión de resultados.

Efecto del tiempo de contacto.

En la figura 1 se muestran los resultados obtenidos al investigar el efecto del tiempo de contacto en la adsorción de Cr(VI), en la forma química de iones CrO_4^{2-} , en SEMAG-F. En la figura se puede observar

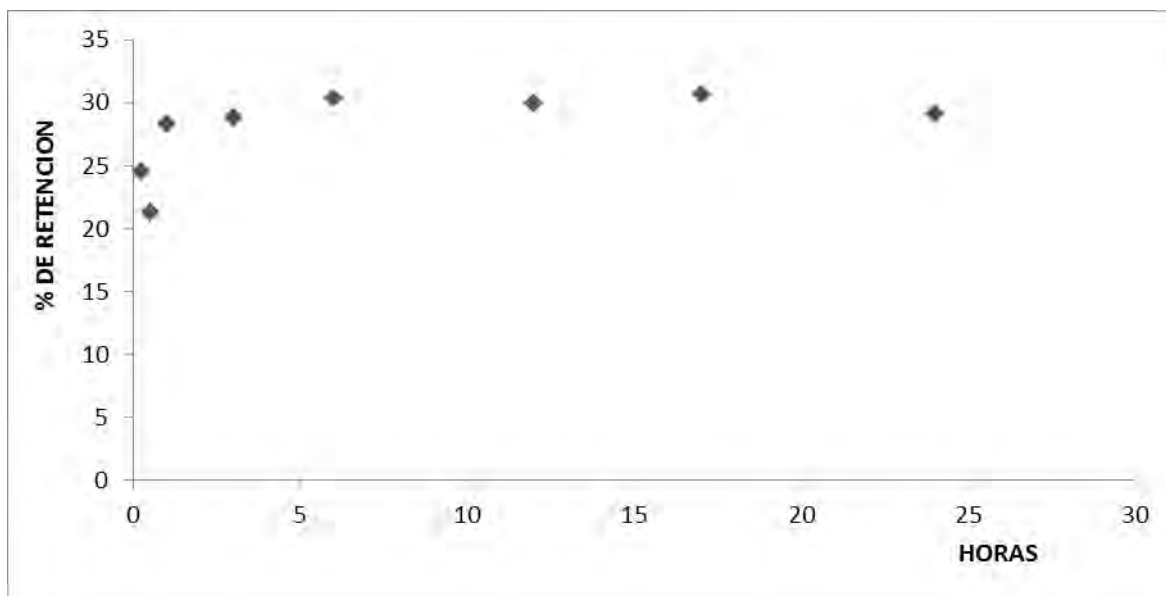


Fig. 1. Efecto del tiempo de contacto en la adsorción de iones cromato en SEMAG-F.

que la adsorción de Cr (VI) en el biomaterial SEMAG-F es relativamente rápida ya se requieren aproximadamente 6 horas para alcanzar el equilibrio en la distribución del ion Cr(VI) entre la fase sólida y líquida. En dicho punto de equilibrio se observa un porcentaje de retención de Cr(VI) en el adsorbente SEMAG-F igual a 30.05, el cual equivale a una capacidad de adsorción de Cr(VI) en el equilibrio para el biomaterial SEMAG-F igual a 0.75 mg/g . Estos resultados se obtuvieron utilizando una solución de iones cromato de 25 mg/L, con un valor de pH de la solución igual a 5.5. Para la semilla de aguacate natural (no modificada químicamente con formaldehído, SEMAG-N) se encontró que el proceso de adsorción de Cr(VI) es lento ya que se requieren aproximadamente 18 horas para alcanzar el equilibrio en la distribución del ion Cr(VI); siendo el porcentaje de retención en el equilibrio de este ion igual a 34.96, lo que equivale a una capacidad de adsorción igual a 0.9 mg/g. Estos resultados se obtuvieron utilizando las mismas condiciones anteriores del caso anterior. Al comparar entre sí los resultados descritos se puede observar que el proceso de adsorción es tres veces más rápido en SEMAG-F con respecto a SEMAG-N, mientras que la capacidad de adsorción en el equilibrio es prácticamente igual para ambos biomateriales.

Efecto del pH.

En la figura 2 se muestran los resultados que se obtuvieron al investigar la influencia del pH inicial de la solución de iones cromato en la adsorción de estos iones en el biomaterial SEMAG-F. En esta figura se ha graficado el porcentaje de retención de Cr(VI) versus el pH inicial de la solución de Cr(VI). Se puede observar que a un pH inicial de 2 (pH óptimo) la retención del ion cromato en el biomaterial adsorbente tiene un valor máximo (95.8 %) y después disminuye a medida que el pH inicial de la solución de iones cromato se incrementa a valores alcalinos. De acuerdo con el programa de cómputo MEDUSA [4], a un pH de 2 y con una concentración de 25 mg/ L de Cr, el Cr(VI) existe en la solución acuosa en dos formas químicas: HCrO_4^- y H_2CrO_4 en los porcentajes 99 y 1 %, aproximada y respectivamente. A un pH de 4, el ion HCrO_4^- es la única especie de Cr presente en la solución. Nuevamente con la ayuda del programa de cómputo se encontró que en el intervalo de pH de 6 a 8 coexisten con diferentes porcentajes las especies iónicas HCrO_4^- y CrO_4^{2-} y desde el pH de 10 hasta 12 únicamente los iones CrO_4^{2-} se encuentran presentes en la solución acuosa.

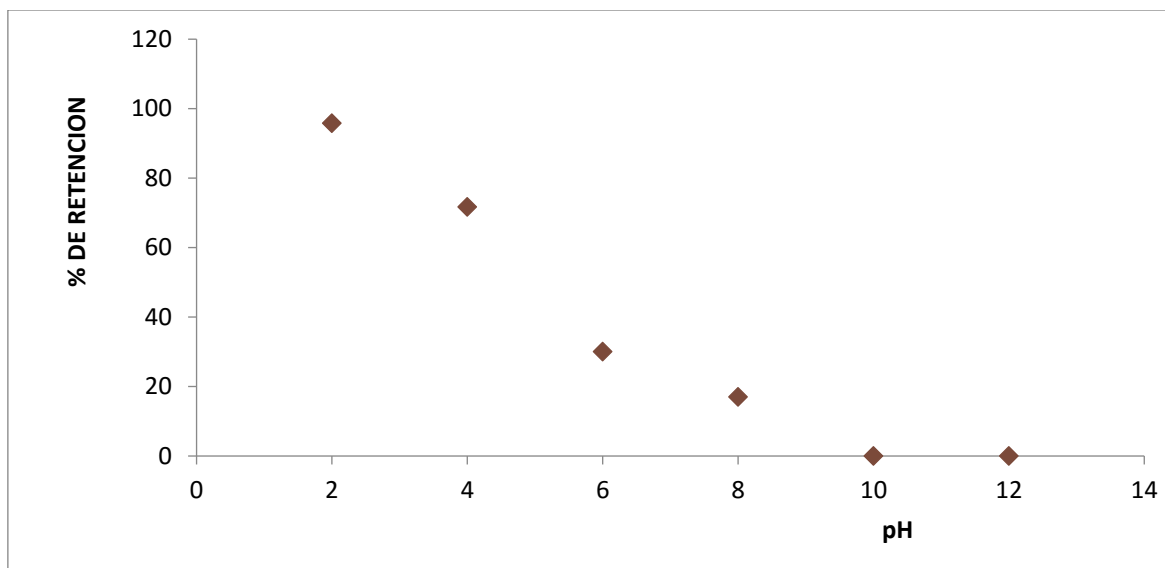


Fig.2. Efecto del pH inicial de la solución de iones cromato en la adsorción de estos iones en SEMAG-F.

De la información anterior se infiere que las especies iónicas HCrO_4^- y CrO_4^{2-} son las especies químicas que se adsorben en los sitios activos del biomaterial SEMAG-F, los cuales adquieren una carga eléctrica positiva en un medio ácido. A valores ácidos de pH los sitios activos son principalmente los grupos químicos $-\text{OH}_2^+$ y $-\text{NH}_3^+$. Estos grupos químicos se forman cuando los protones H^+ del medio ácido se unen a los grupos químicos $-\text{OH}$ y $-\text{NH}_2$ de los carbohidratos y aminoácidos de las proteínas presentes en la semilla de aguacate. De este modo, en base a lo anteriormente descrito, se puede decir que el Cr(VI) se adsorbe en el biomaterial SEMAG-F por medio de una atracción electrostática entre los aniones HCrO_4^- y CrO_4^{2-} y los grupos químicos cargados positivamente $-\text{OH}_2^+$ y $-\text{NH}_3^+$. A medida que el pH inicial se incrementa a valores alcalinos, estos grupos químicos cargados positivamente desaparecen paulatinamente y su presencia debe ser prácticamente nula en el intervalo de pH de 10 a 12, por lo cual el porcentaje de retención es cero a estos valores alcalinos de pH. Con respecto a la semilla de aguacate natural (no modificada químicamente con formaldehído, SEMAG-N), al graficar el porcentaje de retención del Cr(VI) versus el pH inicial se encontró el mismo comportamiento de adsorción del Cr(VI) en función del pH inicial; es decir, la retención disminuyó conforme el pH inicial se incrementó desde valores ácidos a valores alcalinos, en este caso particular desde un valor máximo de 75.0 % de retención a un pH de 2 (pH óptimo) hasta los valores mínimos de 28.42 % y 25.74 % a los valores de pH de 10 y 12, respectivamente.

Materiales y métodos.

La semilla de aguacate se obtuvo del fruto comprado en un mercado local de la Ciudad de México. La semilla se cortó en trozos pequeños y se dejó secar al sol durante dos semanas. Posteriormente se molió en un mortero de ágata y se tamizó con una malla del No. 20. Este material se agitó varias veces con una solución acuosa de formaldehído al 0.2 % hasta que esta solución permaneció clara después de la agitación. El material obtenido se recuperó por filtración, se lavó exhaustivamente con agua destilada y se dejó secar a temperatura ambiente por una semana. Posteriormente el material se secó adicionalmente a 80°C durante 5 h. A este material así obtenido se le llamó SEMAG-F. Al biomaterial que no fue tratado con formaldehído se le llamó SEMAG-N. Los experimentos estáticos de adsorción se realizaron agitando 100 mg de cada biomaterial con 10 mL de la solución de Cr(VI) durante tiempos variables a un pH de 5.5 para los experimentos del tiempo de contacto o bien durante 6 o 17 h para los experimentos del efecto de pH inicial. Los valores de pH inicial investigados fueron 2, 4, 6, 8, 10 y 12.

Conclusiones.

La adsorción de los iones cromato es más rápida en SEMAG-F que en SEMAG-N, alcanzándose el equilibrio en la distribución del ion cromato en 6 y 18 h, respectivamente. La capacidad de adsorción en el equilibrio es prácticamente igual en ambos biomateriales. La adsorción de Cr(VI) en SEMAG-F y SEMAG-N depende fuertemente del pH inicial de la solución de Cr(VI). El pH óptimo para retención de Cr(VI) es 2 para ambos materiales siendo el porcentaje de retención más alto (95.8) para el biomaterial SEMAG-F que para SEMAG-N (75.0). En base a estos resultados, se puede decir que el biomaterial SEMAG-F es más conveniente para adsorber Cr(VI) que el biomaterial SEMAG-N.

Referencias.

- 1) Uzun H., Bayhan K. Y., Kaya Y. Kinetic and thermodynamic studies of the biosorption of Cr(VI) by *Pinus Silvestris* Linn. *J. Hazard. Mater.* 153 (2008) 52-59.
- 2) Gupta V. K., Rastogi A. Biosorption of hexavalent chromium by raw and acid-treated Green alga *Oedogonium hatei* from aqueous solutions. *J. Hazard. Mater.* 163 (2009) 396-402.
- 3) López-González H., Serrano-Gómez J., Olguín M. T. Ectodermis of paddle cactus (*Opuntia* spp.) as biosorbent of chromium(VI) from aqueous solutions. *Chemistry and Ecology* 28 (2012) 457-463.
- 4) Puigdomenec I. Program MEDUSA (Make equilibrium diagrams using sophisticated algorithms). <http://www.inorg.kth.se/Research/Ignasi/index.html>

El presente trabajo ha sido financiado parcialmente por el Proyecto SEP-CONACYT 254665.

2016
Pachuca, Hidalgo



51° Congreso Mexicano de Química
35° Congreso Nacional de Educación Química

ANÁLISIS QUÍMICO DE LAS AGUAS DE POZOS BAJO NOM-127-SSA1-1994 PARA CONSUMO HUMANO EN XALOZTOC TLAXCALA.

M. C. Juana Silva López^{1,2}, M. C. Pablo Sánchez Luna¹, M. C. Carlos Santacruz Olmos¹, M. C. Juventino Montiel Hernández¹, M. C. Roberto Becerril Cruz¹.

¹Facultad de Ciencias Básicas Ingeniería y Tecnología, Universidad Autónoma de Tlaxcala, Calzada Apizaquito s/n Apizaco Tlaxcala, ²Centro de Investigación en Genética y Ambiente, Universidad Autónoma de Tlaxcala, Tlax. juanasilva@live.com.mx

Introducción.

Los estudios analíticos de zonas de impacto son una herramienta indispensable que sirve para cuantificar los daños al ambiente por la actividad antropogénica. El propósito de disminuir significativamente el impacto ambiental producido por el sistema del aprovechamiento de zonas boscosas es preservar los biomas (1, 2, 3). Algunas características y jerarquización de los impactos ambientales de la técnica de Gómez Orea son: físicas, químicas, factores culturales y/o socioeconómicos de la población del entorno (4, 5, 6). Cabe mencionar que a través del uso de técnicas analíticas bajo NOM (Norma Oficial Mexicana) con sus métodos de prueba, es posible abundar en la explicación puntual de los impactos químicos identificados y evaluados en el proyecto del municipio de Xaloztoc, Tlaxcala.

El municipio de Xaloztoc Tlaxcala se ubica con una latitud 19°24' norte, longitud 98°3' oriente, con una superficie de 354.34 km², lo que representa el 8.73% del total del territorio estatal, el cual asciende a 4 060. 923 km². Está situada a 2,553 metros sobre el nivel del mar, en un valle de la ladera noreste del volcán Matlalcuéye o La Malintzi, que forma parte del eje Volcánico transversal. Limita al norte con el municipio de Terrenate y Alzayanca, al sur con Ixtenco, al oriente con Cuapiaxtla y Alzayanca, y al poniente con Xalostoc, San José Teacalco, Tetlanohecan, Tocatlan y Tzompantepec.

El clima se considera moderadamente frío, con régimen de lluvias en los meses de mayo, junio, julio, agosto y septiembre es por esa razón que en estos meses se tomaron las muestras para nuestro proyecto de impacto químico en la zona de investigación. Los meses más calurosos son marzo, abril y mayo. La temperatura promedio mínima anual registrada es de 5.4 grados centígrados y la máxima es de 23.2 grados centígrados. Gran parte del territorio municipal de Xaloztoc está asentado en la falda del volcán La Malinche, por ello, se encuentra bosque de encino (*Quercus laeta*, *Q. obtusata*, *Q. crassipes*), que a menudo están asociados con el ocote chino (*Pinus leiophylla*) y pino blanco (*Pino pseudostrobus*).

En el territorio del municipio, todavía es común encontrar algún tipo de fauna silvestre como por ejemplo: conejo (*Silvilagus floridanus*), liebre (*Lepus californicus*), tuza y tlacuache (*Didelphis marsupialis*), reptiles como víbora de cascabel (*Crotalus sp.*) (7,8).

El objetivo principal del presente trabajo fue realizar un estudio cuantitativo del agua que se usa para consumo humano en dos de sus pozos entre los dos últimos años en el periodo donde hay mayor precipitación pluvial que son los meses de julio y agosto (2014-2015), bajo Norma Oficial Mexicana NOM-127-SSA1-1994 con sus respectivos métodos de prueba, analizando los límites permitidos contra los resultados obtenidos en el laboratorio, ejemplificando en el aula la aplicación de los conocimientos obtenidos bajo un modelo humanista integrador basado en competencias tal como lo marca la filosofía de nuestra Universidad Autónoma de Tlaxcala.

Exposición.

Tlaxcala es un estado que cuenta con numerosos municipios muy pintorescos entre ellos tenemos a Xaloztoc. Se caracteriza por ser una zona urbana con frondoso bosque de encino y ocote donde durante los meses de lluvia de julio y agosto se desarrolla un ecosistema característico, los pobladores recolectan el agua de lluvia para sus necesidades domesticas básicas, exponiéndose a un sin número de enfermedades, debido a que el agua no está analizada debidamente bajo NOM-127-SSA1-1994. Sin un estudio cuantificar los impactos químicos en el agua de consumo humano los pobladores tendrían una gran incertidumbre sobre su calidad de vida.

La comunidad consume en su gran mayoría aguas de pozos naturales desde épocas de la colonia hasta la actualidad, es por esta razón que nuestro estudio se centra en el análisis químico de dichas aguas bajo la Norma Oficial Mexicana NOM-127-SSA1-1994 con sus respectivos métodos de prueba, analizando los límites permitidos contra los resultados obtenidos en el laboratorio, de tal forma el alumno valora las riquezas naturales, conozca su ecosistema, cultura, entre otras cosas, en pro del desarrollo integral de la zona de impacto, preservando la presente y futuras generaciones bajo un esquema de implementación social, retribuyendo a la comunidad sus conocimientos adquiridos en la Universidad a favor de una sociedad comprometida con su entorno.

Discusión de resultados.

Una de las prioridades de la presidencia municipal fue el análisis químico de los dos pozos de la región de impacto. A continuación se muestran los resultados de los estudios bajo la Norma Oficial Mexicana NOM-127-SSA1-1994 con sus respectivos métodos de prueba, analizando los límites permitidos contra los resultados obtenidos en el laboratorio (**Tabla 1**). La temperatura ambiente de las muestras fue de 23.4°C, no presentó olor y color incoloro. El muestreo fue realizado de acuerdo a lo establecido en la NMX-AA-003-1980 y de acuerdo a procedimientos PE-10-002-27.

Como se puede analizar en los resultados para cada uno de los parámetros en estudio ninguno excede los límites permisibles de cada método de prueba con la NOM indicada. Esto nos lleva a pensar que las aguas de pozos para consumo humano no afectan de manera notable la salud pública del municipio en estudio, por tal motivo se propone como trabajo a futuro un análisis de las aguas potables que distribuye la red de agua potable en esa localidad. Sin descuidar las necesidades vitales de los habitantes de Xaloztoc, Tlaxcala.

(**Tabla 1**). Resultados comparativos del análisis de agua para consumo humano bajo Norma Oficial Mexicana NOM-127-SSA1-1994 en el periodo de julio y agosto del 2014 y 2015

PARÁMETRO	MÉTODO DE PRUEBA	UNIDAD	CONCENTRACIÓN CUANTIFICADA (2014 vs. 2015)	CONCENTRACIÓN PERMISIBLE	DIAGNÓSTICO
TEMPERATURA	NMX-AA-007-SCFI-2013	°C	18.10 vs. 15.50	N.N.	-----
POTENCIAL DE HIDRÓGENO pH	NMX-AA-008-SCFI-2011	UNIDAD	6.39 vs. 6.50	6.5 a 8.5	NO EXCEDE
CONDUCTIVIDAD	NMX-AA-093-SCFI-2000	µmhos/cm	602.00 vs. 376.00	N.N.	-----
OLOR	----- ---	----- ----- -----	AGRADABLE	AGRADABLE	NO EXCEDE
SABOR	----- ---	----- ----- -----	AGRADABLE	AGRADABLE	NO EXCEDE
NITRÓGENO AMONIACAL	NMX-AA-026-SCFI-2010	mg/L	<0.16 vs. < 0.16	0.50	NO EXCEDE
SÓLIDOS DISUELTOS TOTALES (SDT)	NMX-AA-034-SCFI-2001	mg/L	499.78 vs. 300	1000.00	NO EXCEDE
TURBIEDAD N.C	NMX-AA-038-SCFI-2001	UTN	0.27 vs. .55	5.00	NO EXCEDE
SUSTANCIAS ACTIVAS AL AZUL DE METILENO (SAAM)	NMX-AA-039-SCFI-2001	mg/L	<0.102 vs. <0.102	0.50	NO EXCEDE

COLOR	NMX-AA-045-SCFI-2001	Pt/Co	<2.5 vs. <2.5	20.00	NO EXCEDE
FENOLES O COMPUESTOS FENÓLICOS	NMX-AA-050-SCFI-2001	mg/L	<0.001 vs. <0.001	0.001	NO EXCEDE
DUREZA TOTAL (DT)	NMX-AA-072-SCFI-2001	mg/L	235.20 vs. 133.28	500.00	NO EXCEDE
CLORUROS (CL) ¹	NMX-AA-073-SCFI-2001	mg/L	6.65 vs. 4.75	250.00	NO EXCEDE
SULFATOS (SO ₄) ²	NMX-AA-074-SCFI-1981	mg/L	14.406 vs. 10.369	400.00	NO EXCEDE
FLUORUROS (F) ¹	NMX-AA-077-SCFI-2001	mg/L	0.339 vs. 0.263	1.50	NO EXCEDE
NITRATOS (N-NO ₃)	NMX-AA-079-SCFI-2001	mg/L	1.074 vs. 1.722	10.00	NO EXCEDE
NITRITOS (N-NO ₂)	NMX-AA-0799-SCFI-2006	mg/L	<0.022 vs. <0.022	0.05	NO EXCEDE
CLORO RESIDUAL N.C.	NMX-AA-108-SCFI-2001	mg/L	NO DETECTABLE	0.2 a 1.50	NO EXCEDE
COLIFORMES FECALES ¹	CCAYAC-M-004/8	NMP/100mL	NO DETECTABLE	NO DETECTABLE	NO EXCEDE
COLIFORMES TOTALES ¹	CCAYAC-M-004/8	NMP/100mL	NO DETECTABLE	2.0	NO EXCEDE
ALUMINIO (Al)	NMX-AA-051-SCFI-2001	mg/L	<0.052 vs. <0.059	0.20	NO EXCEDE
ARSENICO (As)	NMX-AA-051-SCFI-2001	mg/L	<0.002 vs. <0.002	0.05	NO EXCEDE
BARIO (Ba)	NMX-AA-051-SCFI-2001	mg/L	<0.237 vs. <0.0267	0.70	NO EXCEDE
CADMIO (Cd)	NMX-AA-051-SCFI-2001	mg/L	<0.001 vs. <0.001	0.005	NO EXCEDE
COBRE TOTAL (Cu)	NMX-AA-051-SCFI-2001	mg/L	<0.052 vs. <0.047	2.00	NO EXCEDE
CROMO TOTAL (Cr)	NMX-AA-051-SCFI-2001	mg/L	<0.005 vs. <0.005	0.05	NO EXCEDE
FIERRO (Fe)	NMX-AA-051-SCFI-2001	mg/L	<0.096 vs. <0.097	0.30	NO EXCEDE
MANGANESO (Mn)	NMX-AA-051-SCFI-2001	mg/L	<0.048 vs. <0.050	0.15	NO EXCEDE
MERCURIO (Hg)	NMX-AA-051-SCFI-2001	mg/L	<0.0005 vs. <0.005	0.001	NO EXCEDE
PLOMO (Pb)	NMX-AA-051-SCFI-2001	mg/L	<0.003 vs. <0.003	0.025	NO EXCEDE
SODIO (Na)	NMX-AA-051-SCFI-2001	mg/L	75.051 vs. 21.675	200.00	NO EXCEDE
ZINC (Zn)	NMX-AA-051-SCFI-2001	mg/L	<0.098 vs. <0.100	5.00	NO EXCEDE
CIANUROS (CN) ¹	NMX-AA-051-SCFI-2001	mg/L	<0.020 vs. <0.20	0.07	NO EXCEDE

NOTA: INTERPRETAR EL PUNTO (.) COMO SIGNO DECIMAL SEGÚN NORMA NOM-008-SCFI-2002

LOS VALORES CON EL SIGNO MENOR (<) COOREPONDEN AL VALOR MÍNIMO CUANTITATIVO POR ÉL MÉTODO / N. N. INTERPRETACIÓN COMO NO NORMADO

Material y Métodos

En base a los resultados de la **(Tabla 1)** la conductividad desciende de 602.00 vs. 376.00, de igual manera los Sólidos disueltos totales (499.78 vs. 300), dureza total 235.20 vs. 133.28, cloruros (Cl)⁻¹, sulfatos (SO₄)⁻², fluoruros (F)⁻¹ estos últimos también se ven disminuidos respecto a los valores obtenidos en julio y agosto del 2014. La turbidez se incrementó en 0.27 vs. 0.55. El estudio se extendió para algunos metales como: Mg varía en dos milésimas tales como <0.048 vs. < 0.050, Sodio cambia de 75.051 vs. 21.675, Zn va de <0.098 vs. < 0.100.

El agua de pozos que el Municipio de Xaloztoc, Tlaxcala se encuentra bajo Norma Oficial Mexicana, los pobladores de la comunidad la utilizan para sus actividades diarias y en base a estos resultados la calidad química nos indica que al menos para esos periodos en estudio los pobladores pidieron tener la certeza de que era segura su consumo.

La presente investigación es una herramienta muy valiosa que sirve para ejemplificar académicamente a los alumnos de nivel medio superior la importancia de un estudio químico en el agua para consumo humano en favor de la sociedad, en vías de un desarrollo sostenible. Con un fundamento teórico práctico, favoreciendo el crecimiento tanto personal como comunitario en el contexto social.

Conclusiones

En base a los resultados obtenidos en el laboratorio se puede concluir que el agua de pozos se encuentra dentro de los límites permitidos, es decir no exceden los parámetros de estudio del municipio de Xaloztoc, Tlaxcala, se encuentra bajo la Norma Oficial Mexicana NOM-127-SSA1-1994 con sus respectivos métodos de prueba, analizando los límites permitidos contra los resultados obtenidos en la investigación. En la Universidad Autónoma de Tlaxcala presenta un modelo humanista basado en competencias, donde el alumno genera sus mecanismos de apropiación del conocimiento, aplicándolo a comunidades rurales impactando de manera positiva a la sociedad, a favor de un crecimiento sostenible.

Bibliografía

- (1) Davis, L. M. y Masten, J. S. 2004. Ingeniería y ciencias ambientales, editorial. McGraw- Hill, 236-237 pp
- (2) Carcer, P.L., 1999. La degradación y la protección del paisaje. Ediciones Catedra, S.A. Madrid, España. 211-216 pp.
- (3) León, P. J. D. 2009. Evaluación Del Impacto Ambiental De Proyectos De Desarrollo. 16-24 pp
- (4) Gómez Orea Domingo. Evaluación de Impacto Ambiental 2a edición. Ediciones Mundi-Prensa. 2003.
- (5) Vásquez, T. G. A. 2004. Ecología y formación ambiental. Segunda edición. Editorial McGraw-Hill. 236 pp
- (6) Harris P. S., 2000. Archaeological geology and geochemistry of Pentelic marble, Mount Pentelikon, Attica, Greece. 2000
- (7) Nebel. J. B., Wright, T. R. 1999. Ciencias Ambientales. Ecología y desarrollo sostenible. Sexta Edición. Editorial Pearson. Prince-Hall. 178-180 pp.
- (8) Jiménez, C. B. 2000. La contaminación ambiental en México: causas, efectos y tecnología apropiada. México. Editorial Limusa, Colegio de Ingenieros Ambientales de México, A.C., Instituto de Ingeniería UNAM.

Agradecimiento: Universidad Autónoma de Tlaxcala, FCBIyT.

DISEÑO Y CONSTRUCCIÓN DE ESTUFA ECOLÓGICA PARA ZONAS RURALES A PARTIR DE MATERIALES DE REUSO

Esteban Minor Pérez¹, Miriam Vega Loyola²

^{1,2} 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.

RESUMEN

En este trabajo se construyó una estufa ecológica que usa como combustible leña, destinada para zonas rurales. Para la construcción se utilizó material aislante como es fibra de vidrio para forrar la cavidad vacía que existe entre las paredes de lámina de acero de las partes laterales y el fondo de la estufa con la finalidad de disminuir las pérdidas de calor a través de éstas y en la parte superior se colocó una Tarja de acero inoxidable para lavado de trastes que por su alta conductividad favorece la transferencia de calor. Además se colocó una chimenea con deflector tipo chino con la finalidad de evacuar los gases de combustión y humo a través de esta. Se utilizó material de reusó como es la base de una mesa tubo de acero PTR (Perfil Tubular Rectangular) de dimensiones de 1 m de largo por 0.5 m de ancho para la estructura que diera soporte a la estufa. Se utilizó tubo galvanizado de 3" de diámetro para la chimenea y un deflector o sombrero de lámina tipo chino.

INTRODUCCIÓN

El consumo de energía es esencial en aspectos cotidianos de los seres humanos, su comprensión en cuanto a las fuentes de donde se puede obtener esta y su uso eficiente permitirá aprovecharla de mejor manera. Existen diferentes formas de energía pero en este trabajo se pondrá en énfasis en la energía térmica generada a partir de combustibles fósiles sólidos como es la madera, leña, ramas.

La estufa que se propone tiene como objetivos mejorar la calidad de vida de las personas que viven en zonas rurales al satisfacer sus necesidades en materia de energía para el cocimiento de los alimentos con una estufa ecológica móvil de fácil armado y ligero peso, fácil mantenimiento y económica.

MARCO TEÓRICO

La energía es esencial para el desarrollo económico y social de los seres humanos, dicha energía proviene de los recursos renovables y no renovables que existen en la naturaleza. En particular en este trabajo nos interesa la energía térmica o calor, siendo esta una de las múltiples formas en que se manifiesta la energía. La transferencia de calor se da entre distintos cuerpos que se encuentran a diferentes temperaturas. Los mecanismos que provocan la transferencia de energía en forma de calor son: Conducción, convección y radiación su comprensión permitirá diseñar equipos eficientes donde se aproveche al máximo el calor generado por los procesos de combustión de combustibles fósiles, en particular a partir de leña [1,2]

Por otro lado, la combustión es una reacción química de oxidación, donde se quema un combustible fósil en presencia de oxígeno contenido en el aire generando calor. Los grados de combustión varían ampliamente, desde la combustión lenta hasta la combustión muy rápida [3,4].

METODOLOGÍA

En relación a los materiales requeridos para la construcción de la estufa ecológica y que están disponibles en el TESOEM, se muestra los materiales en la tabla 1.

Tabla 1. Materiales requeridos para la construcción de la estufa ecológica

Cantidad	Descripción del material	Costo, pesos M.N.
10 m	Tubo de acero PTR de ½ pulgada	Sin costo
1 Kg	Lámina de fibra de vidrio color amarillo	60
	Tarja de acero inoxidable	Sin costo
	Lamina de acero	Sin costo
600 ml	Pintura para alta temperatura	64
1	Tubo galvanizado para chimenea de 3"	45
1	Deflector o sombrero para chimenea	24

RESULTADOS

La construcción de la estufa ecológica se realizó en el taller del TESOEM por los alumnos de quinto semestre de la carrera de ingeniería ambiental; las dimensiones se muestran en la imagen 1.



Imagen 1. Modelo de estufa ecológica diseñada y construida en el TESOEM

La leña es un combustible fósil de alto poder calorífico que deberá estar completamente seca para aprovechar al máximo el calor generado durante la combustión del mismo. La compuerta lateral facilita la entrada de la leña, así como la salida de las cenizas generadas al final.

CONCLUSIONES

Fue posible construir una estufa ecológica a partir de materiales de reusó como fue el tubo PTR y la fibra de vidrio y la tarja de acero inoxidable para lavar trastes. La fibra de vidrio actuó como un buen material aislante que no se degradó a altas temperaturas. La entrada lateral facilita la entrada de la leña así como su salida. También facilita el mantenimiento para quitar el hollín impregnado en las paredes de la cámara de combustión y en la chimenea. La cámara de combustión conserva el calor generado de la combustión lo que facilita el calentamiento de alimentos por la parte superior que es de acero inoxidable, permitiendo consumir menor cantidad de leña.

REFERENCIAS

1. Cengel Y. A., Boles M. A. (2009). "Termodinámica", 7ª edición, Mc Graw Hill, México.
2. Kreith F. (2012). "Principios de Transferencia de calor", Cengage Learning, México,
3. Warner F. C., Wark K. (2008). "Contaminación del aire, origen y control", Ed. Limusa, México.
4. Márquez, M.M. (2015). "Combustión y quemadores", Ed. Marcombo, España.

CARACTERIZACIÓN DE MATERIAL ORGÁNICO SOLUBLE EN AGUA DE LLUVIA EN LA CIUDAD DE MÉXICO POR CROMATOGRAFÍA DE LÍQUIDOS DE ALTA RESOLUCIÓN.

Hernández-Nagay D.P., Mendoza-Trejo A., Arellano- Rivera J., **Andraca-Ayala G.L.^a**, Montero-Martínez G.^b

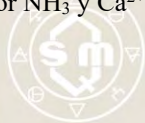
Centro de Ciencias de la Atmósfera, Universidad Nacional Autónoma de México, Circuito Exterior s/n, C.U. Del Coyoacán, 04510, Ciudad de México.

^a gema@atmosfera.unam.mx, ^b gmontero@atmosfera.unam.mx

Palabras clave: Compuestos Orgánicos Solubles en Agua (COSA), ácidos carboxílicos, lluvia, cromatografía iónica, detección UV

RESUMEN

La precipitación es fundamental en el ciclo del agua y es uno de los agentes de variabilidad natural más importantes en la hidrología del planeta. La caracterización de materia orgánica soluble en agua permite comprender mejor sus efectos en los procesos de formación de nubes y lluvia, así como considerar algunas fuentes de emisión de material orgánico hacia la atmósfera. Durante las últimas décadas se ha reconocido que la fracción de material orgánico presente en algunas de las partículas del aerosol atmosférico modifica la tensión superficial y la presión de vapor sobre las gotitas de nube. Los resultados del método de cromatografía iónica propuesto consiguen la caracterización de materia orgánica en las muestras de agua de lluvia colectadas en la Ciudad de México durante los meses de mayo a septiembre de 2015 en cuatro grupos: compuestos neutro/básicos, monoácidos, diácidos y poliácidos. Las fracciones correspondientes a los compuestos neutro/básicos y monoácidos constituyen hasta el 80% y 19%, respectivamente, del contenido total de materia orgánica disuelta detectado. Las concentraciones totales encontradas de material orgánico disuelto en el agua de lluvia resultaron en un rango entre 1.6 y 35.3 mgC L⁻¹, lo cual es comparable a otros resultados realizados otras zonas urbanas. Finalmente, los valores de pH observados en las muestras tienen un rango entre 6.13 y 7.52 (pH promedio de 6.7) lo que se atribuye a la neutralización de la lluvia por NH₃ y Ca²⁺.



2016
Pachuca, Hidalgo

51° Congreso Mexicano de Química
35° Congreso Nacional de Educación Química

CARACTERIZACIÓN DE MATERIAL ORGÁNICO SOLUBLE EN AGUA DE LLUVIA EN LA CIUDAD DE MÉXICO POR CROMATOGRAFÍA DE LÍQUIDOS DE ALTA RESOLUCIÓN.

Hernández-Nagay D.P., Mendoza-Trejo A., Arellano-Rivera J., **Andraca-Ayala G.L.^a**, Montero-Martínez G.^b

Centro de Ciencias de la Atmósfera, Universidad Nacional Autónoma de México, Circuito Exterior s/n, C.U. Del Coyoacán, 04510, Ciudad de México.

^a gema@atmosfera.unam.mx, ^b gmontero@atmosfera.unam.mx

INTRODUCCIÓN

Durante las últimas décadas se ha reconocido que la fracción de materia orgánica (MO) presente en las partículas es relevante en los procesos de desarrollo de la precipitación, modificando algunos parámetros importantes en los procesos de su formación y evolución (Facchini *et al.* 1999). Con base a lo que reportan Huang y colaboradores (2006), el contenido de MO puede constituir casi la mitad del total de la masa soluble en agua contenida en aerosoles con tamaño entre 0.056 y 0.1 μm , rango conocido como el de núcleos de condensación de nube. Debido a esto se han propuesto metodologías que involucran diferentes técnicas de estudio, como determinación de carbón orgánico total, separación por cromatografía de líquidos o análisis por grupo funcional orgánico, espectroscopía infrarroja, UV y por transformadas de Fourier, fluorescencia y resonancia magnética nuclear. Cabe mencionar que todas estas técnicas analíticas son usadas para caracterizar en forma individual a los compuestos orgánicos presentes en la atmósfera, lo que raramente puede dar una aproximación al balance de carbón orgánico total en forma directa.

El presente trabajo reporta el desarrollo una técnica en cromatografía iónica que permite diferenciar en cuatro fracciones la concentración de material orgánico soluble en agua. Además, la nueva técnica fue utilizada en muestras de lluvia colectadas en la Ciudad de México durante los meses de mayo a septiembre 2015, para caracterizar el contenido de MO disuelto en el agua y que participa en los procesos de formación de lluvia en la región.

SITIO DE MUESTRO Y MATERIALES

Los muestreos se realizaron en el techo del Centro de Ciencias de la Atmósfera de la UNAM, durante los meses de mayo a septiembre de 2015. La recolección de las muestras de lluvia se realizó con un embudo de acero inoxidable para evitar problemas de absorción de compuestos orgánicos en la superficie del mismo (Decesari *et al.* 2000) que se colocó sobre un soporte metálico. Las muestras de agua de lluvia se guardaron en frascos de vidrio color ámbar de 125 mL, siendo almacenadas en refrigeración, a 4 °C hasta su análisis. El embudo se lavó con agua desionizada y se acondicionó con agua grado cromatográfico e isopropanol. Los frascos se lavaron y desecaron dentro de una mufla a 280 °C por 24 horas con el fin eliminar compuestos orgánicos volátiles.

Método de análisis cromatográfico

Se usó una técnica de cromatografía de intercambio aniónico para separar la mezcla de material orgánico soluble en agua de lluvia sin tratamiento previo de las muestras, usando un cromatógrafo de líquidos acoplado a un detector UV-Vis Shimadzu SPD-20AV (a una longitud de onda de 260 nm). En el equipo se integró una precolumna TSKguardgel DEAE-5PW y una columna TSKgel DEAE-5PW (7.5 mm i.d -7.5 cm de largo, Tosh Bioscience) para llevar a cabo la cromatografía iónica. La separación de los COSA se realizó mediante una elución de tipo gradiente binario (**Fig. 1.**), utilizando (A) agua grado cromatográfico marca Tecsiquim y (B) una solución amortiguadora con un pH=7 (NaClO_4 0.5 M, KH_2PO_4 0.05 M y NaOH 0.044 M). Para el análisis, se inyecta un mililitro de la muestra al cromatógrafo filtrándola con un acrodisco TITAN3 con un filtro de Nylon, diámetro de poro de 0.45 μm .

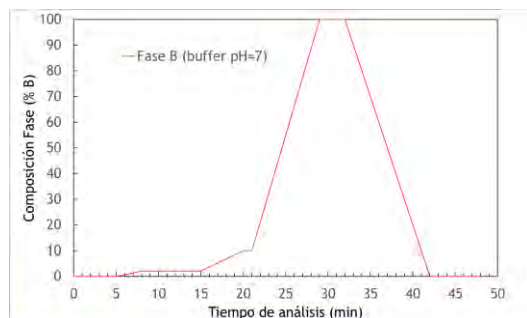


Fig. 1. Gradiante de elución de la solución B

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La configuración del sistema cromatográfico permitió la separación de una mezcla de compuestos orgánicos disueltos en agua en cuatro fracciones clasificadas en función del número de grupos carboxilos presentes en las moléculas: los compuestos sin R-COOH (compuestos neutros/básicos, CN) eluyeron del minuto 4 al 11, los compuestos con un grupo carboxilo (mono-ácidos, MA) lo hicieron del minuto 14 al 21, aquellos con dos grupos R-COOH (di-ácidos, DA) fueron detectados entre los minutos 22 y 27 y, finalmente, los compuestos con más de dos grupos carboxilos (poli-ácidos, PA) eluyeron en el rango de tiempo entre los 28 y 33 minutos (**Fig. 2**). Los compuestos usados como sustancias de referencia para la mezcla de material orgánico fueron acetaldehído, ácido pirúvico, ácido benzoico, ptalato de potasio, ácido maleico, ácido cítrico monohidratado y ácido trimelítico. Los coeficientes de correlación obtenidos para las correspondientes curvas de calibración son mayores a 0.989 en cualquiera de los casos. Los límites de detección estimados son de 4.0, 0.92, 0.11 y 0.53 mgC L⁻¹ para CN, MA, DA y PA, respectivamente y el factor de recobro tiene un rango entre 89% para el caso de DA y 124% para los PA.

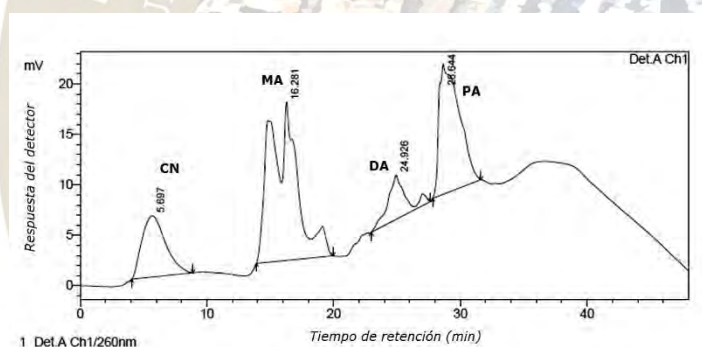


Fig. 2. Resultado del análisis cromatográfico de una muestra de agua de lluvia colectada el 30 de septiembre de 2015. Se puede notar claramente la separación de cuatro fracciones relacionadas a compuestos neutros/básicos (CN) y compuestos con diferente número de grupos carboxilo (MA, DA, y PA) en sus estructuras moleculares. El cambio de la línea base en el cromatograma se debe al aumento en el porcentaje de la solución amortiguadora en la fase móvil.

El cuadro I despliega los datos obtenidos de concentración de las diversas fracciones de los compuestos orgánicos solubles en agua (COSA) separados para las muestras de agua de lluvia colectadas durante la temporada de 2015. Los valores de pH observados tienen un rango entre 6.13 y 7.52, con un promedio de 6.7. Estos valores sugieren que la lluvia es neutralizada por algunos de los componentes presentes en la atmósfera de región de estudio. Wang y colaboradores (2012) señalaron la presencia de K⁺, NH₄⁺, Ca²⁺, Na⁺ y Mg²⁺ en las partículas de aerosol atmosférico como algunos de los agentes que neutralizan la lluvia aunque el agente principal puede cambiar dependiendo de la región. Por otro lado, Huo y otros (2012) mencionan que el efecto neutralizante del NH₃ en China es mayor al de los aerosoles, lo cual pudiera también suceder en la Zona Metropolitana de la Ciudad de México dadas las altas concentraciones de NH₃ observadas en el área (Hernández 2015). Con base a los resultados de Moya *et al.* (2004) y García *et al.* (2009), el ión NH₄⁺ es el más importante en la neutralización de las partículas en el área de la Ciudad de

México aunque también pueden contribuir algunos componentes de las partículas de polvo, representados por los iones Ca^{2+} y Mg^{2+} (Al-Momani 2003). Sin embargo, la neutralización de la lluvia por el polvo es mínima debido a que éste contribuye en una proporción pequeña al material particulado en la región (Salcedo *et al.* 2006).

Tabla I. Resultados de pH del agua de lluvia colectada y la concentración de cada una de las fracciones determinadas.

Fecha	pH	Concentración (mgC L^{-1})				
		CN	MA	DA	PA	TOTAL
05 / May / 2015	6.46	9.1±0.8	1.13±0.07	0.05±0.01	0.45±0.04	10.3±0.9
25 / May / 2015	6.51	4.4±0.4	0.88±0.05	0.02±0	0.4±0.04	4.4±0.4
27-29 / Jul / 2015	6.13	5.2±0.5	0.57±0.03	0.01±0	0.36±0.03	5.2±0.5
24 / Sep / 2015	6.96	4.1±0.4	0.99±0.06	0.03±0	0.4±0.04	5.1±0.4
28 / Sep / 2015	6.54	5.8±0.5	0.78±0.05	0.01±0	0.4±0.04	5.8±0.5
28 / Sep / 2015	6.97	6.3±0.6	1.5±0.09	0.12±0.01	0.39±0.04	7.9±0.7
29 / Sep / 2015	6.36	2.1±0.2	1.14±0.07	0.07±0.01	0.53±0.05	1.7±0.1
30 / Sep / 2015	7.52	25.6±2.3	6.02±0.36	0.29±0.03	0.75±0.07	32.7±2.8
30 / Sep / 2015	7.52	26.2±2.4	6.02±0.36	0.16±0.02	0.71±0.06	33.1±2.8

Los resultados obtenidos revelan que la fracción de CN constituye la mayor parte de material orgánico disuelto en el agua de lluvia colectada para los diferentes eventos reportados: los CN constituyen al menos el 80% de la masa de materia orgánica que se encuentra disuelta en la lluvia colectada en el sitio de muestreo.

Las concentraciones totales encontradas de material orgánico disuelto en el agua de lluvia con el método aquí descrito tienen un rango entre 1.6 y 35.3 mgC L^{-1} . Estos son comparables a los medidos por Pan y colaboradores (2010) en Pekín (1.2 – 39.5 mgC L^{-1}) y otros sitios urbanos (donde la concentración máxima fue de hasta 44 mgC L^{-1} en Changzhi). Las fracciones de MA en las muestras del 28 y 30 de septiembre constituyen entre el 18.2 y 18.9% del total de COSA, lo que es también comparable en magnitud con los resultados obtenidos por Kawamura y otros (2001), quienes detallan que los ácidos monocarboxílicos y dicarboxílicos constituyen hasta el 12.3 y 9.5% del contenido total de carbono orgánico disuelto en Los Ángeles, California.

RESUMEN Y CONCLUSIONES

Se recolectaron muestras de agua durante eventos de precipitación ocurridos en el Centro de Ciencias de la Atmósfera en la Ciudad de México en el periodo entre mayo y septiembre de 2015. Los datos de pH obtenidos del agua de lluvia colectada están en un rango entre 6.13 y 7.52, lo que sugiere que la lluvia es neutralizada de forma muy importante por el contenido de iones NH_4^+ , principalmente, y Ca^{2+} presentes en las partículas de aerosol de la región.

Este trabajo presenta un nuevo método cromatográfico que permite separar el contenido de materia orgánica soluble en agua en cuatro fracciones en función del número de grupos carboxilos en sus moléculas: compuestos neutros/básicos (sin grupos carboxilos), monoácidos, diácidos y poliácidos (más de dos grupos carboxilos). Los contenidos totales de materia orgánica disuelta en el agua de lluvia estimados por este nuevo método oscilan entre 1.6 y 35.3 mgC L^{-1} . Estos valores son comparables a los encontrados en Pekín y en otras áreas urbanas del norte de China (Pan *et al.* 2010). Las concentraciones de materia orgánica

soluble en agua obtenidas para las diferentes fracciones muestran que, en el caso de la Ciudad de México, los compuestos neutros aportan la mayor parte de material orgánico (al menos el 80%) seguidos por compuestos monoácidos (hasta 19%). Estos resultados, aunque preliminares, indican que el método es confiable y, junto con los datos de correlación y factor de recobro, puede utilizarse para estimar el contenido de material orgánico soluble en agua.

AGRADECIMIENTOS

Investigación realizada gracias al Programa UNAM-DGAPA-PAPIIT IA100715, al Laboratorio Compartido de Cromatografía del CCA, a la M.C. Ana Rosa Flores Márquez, a la Dra. Rocío García Martínez, por su colaboración. Al Ing. Alfredo Rodríguez Manjarrez por el apoyo brindado en la elaboración del sistema de colección de muestras. **REFERENCIAS**

1. Al-Momani I.F. (2003). Trace elements in atmospheric precipitation at Northern Jordan measured by ICP-MS: acidity and possible sources. *Atmos. Environ.* 37, 4507–4515.
2. Decesari S., et al. (2000). Characterization of water-soluble organic compounds in atmospheric aerosol: A new approach. *J. Geophys. Res.* 105, 1481–1489.
3. Facchini M. C., Mircea M., Fuzzi S. y Charlson R. J. (1999). Cloud albedo enhancement by surface-active organic solutes in growing droplets. *Nature.* 401, 257–259.
4. García R., et al. (2009). Trace metals and inorganic ion measurements in rain from Mexico City and a nearby rural area. *Chemistry and Ecology* 25, 71–86.
5. Hernández D. R. (2015). Comparación de un método activo y un método pasivo para la determinación de amoníaco en fase gas en aire ambiente. Tesis Licenciatura. UNAM. TES01000731337.
6. Huo M., et al. (2012). Influence of airborne particles on the acidity of rainwater during wash-out. *Atmos. Environ.* 59, 192–201.
7. Huang X.-F., Yu J. Z., He L.-Y. y Yuan Z. (2006). Water-soluble organic carbon and oxalate in aerosols at a coastal urban site in China: Size distribution characteristics sources and formation mechanisms. *J. Geophys. Res. Atmos.* 111, D22212
8. Kawamura K., Steinberg S., Ng L. y Kaplan I. R. (2001). Wet deposition of low molecular weight mono- and di-carboxylic acids aldehydes and inorganic species in Los Angeles. *Atmos. Environ.* 35, 3917–3926.
9. Moya M., et al. (2004). Diurnal variability of size-differentiated inorganic aerosols and their gas-phase precursors during January and February of 2003 near downtown Mexico City. *Atmos. Environ.* 38, 5651–5661.
10. Pan Y., et al. (2010). Study on dissolved organic carbon in precipitation in Northern China. *Atmos. Environ.* 44, 2350–2357.
11. Salcedo D., et al (2006). Characterization of ambient aerosols in Mexico City during the MCMA-2003 campaign with Aerosol Mass Spectrometry: results from the CENICA Supersite. *Atmos. Chem. Phys.* 6, 925–946.
12. Wang Y. S., et al. (2012). Acid neutralization of precipitation in Northern China. *J. Air Waste Manag. Assoc.* 62, 204–211.

VALORACIÓN TOXICOLÓGICA DE CENIZA VOLCÁNICA

Luis Enrique Mirón Pérez¹, **Margarita Teutli León¹**, Martha Patricia González Araoz¹, Andrés Armando Sánchez Hernández²

¹Facultad de Ingeniería, ²Facultad de Arquitectura, Benemérita Universidad Autónoma de Puebla

teutli23@hotmail.com,

Resumen

En este trabajo se evalúa la toxicidad de los componentes solubles del contenido iónico de la ceniza volcánica sobre 4 especies bacterianas *Bacillus Subtilis* (BS), *Micrococcus Luteus* (ML), *Serratia Marcescens* (SM), *Escherichia Coli* (EC). Las observaciones indican que BS, SM, EC no son afectadas por la toxicidad de los componentes solubles de la ceniza, mientras que ML sí exhibe sensibilidad a los componentes de la ceniza, lo cual manifiesta como disminución en su tasa de crecimiento.

Introducción

El presente trabajo contempla un estudio enfocado en la valorización toxicológica de la parte soluble de muestras de ceniza del volcán Popocatepetl; este estudio analiza el efecto de los componentes solubles sobre el crecimiento en su fase exponencial de los microorganismos, *Escherichia coli* (EC), *Serratia Marcescens* (SM), *Bacillus Subtilis* (BS) y *Micrococcus Luteu* (ML). Es un hecho conocido el que la ciudad de Puebla se encuentra en una zona con actividad volcánica constante y que cuando se presenta un evento de actividad volcánica, como son las fumarolas de vapor de agua o ceniza, la expulsión del material particulado o ceniza exhibe variaciones de forma, tamaño y composición, aunque provenga del mismo volcán. Con respecto al volcán Popocatepetl, un estudio realizado por el Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares reportó que la composición de las cenizas del volcán era la siguiente: 65-68% de SiO₂, 5-6% de álcalis (óxidos de K y Na) y 3-5% de sílice libre (cristobalita) así como partículas de Titanio y Hierro (ININ, 1997).

Considerando que la ceniza emitida tiene una fracción soluble alta, principalmente de metales pesados (Godínez, 2013) y que los microorganismos esenciales para el ciclo biogeoquímico mundial de los elementos, pueden interactuar fácilmente con los metales, adaptarse fisiológicamente para sobrevivir y seguir siendo activos en condiciones de estrés ambiental (Haferburg *et al.*, 2007). Las cepas bacterianas pueden ser específicas para uno o varios metales y obligarse a adaptarse a altas concentraciones de metales pesados de acuerdo a una variedad de mecanismos. Potencialmente, se pueden acumular metales, ya sea por un metabolismo independiente (pasivo) o un proceso dependiente del metabolismo (activo) y se pueden eliminar los metales pesados a través de la bioacumulación o biosorción. En el proceso de bioacumulación, los metales son transportados desde el exterior de la célula microbiana a través de la membrana celular en el citoplasma de la célula, donde se secuestra el metal. La adsorción de metales se determina por la capacidad de absorción de la envoltura celular y es influenciada por las diferencias en la construcción de la pared celular de las bacterias Gram-positivas y Gram-negativas (Jiang *et al.*, 2004), por la presencia de grupos fosforilo, lipopolisacáridos, grupos carboxílicos, teicoico y ácidos teicurónico; y por parámetros tales como la toxicidad, la composición y el contenido total de metales (Haferburg *et al.*, 2007).

Exposición

Se realiza una valorización del efecto toxicológico de los componentes solubles de muestras de ceniza volcánica expulsada por el volcán Popocatepetl, preparando una solución analítica (1:1) con lo cual se solubilizan los medios de cultivo (Caldo Nutritivo, Agar Nutritivo, Agar Bacteriológico y Peptona de Caseína). Para este fin se seleccionaron cuatro cepas de bacterias (EC, SM, BS, ML) y se registran curvas de crecimiento en su fase exponencial a condiciones normales y con los medios modificados, para los cuales se utilizan diferentes porcentajes de la solución que contiene la parte soluble de la ceniza volcánica

Tabla 1. Propuesta experimental para el estudio toxicológico

Cepa	Porcentaje en el medio de la parte soluble de la ceniza volcánica				Medición (horas)
	5%	15%	25%	50%	
<i>Escherichia coli</i>	√	√	√	√	6, 12, 24 y 48
<i>Bacillus subtilis</i>	√	√	√	√	6, 12, 24 y 48
<i>Serratia marcescens</i>	√	√	√	√	6, 12, 24 y 48
<i>Micrococcus luteus</i>	√	√	√	√	6, 12, 24 y 48

Discusión de Resultados

Las curvas de crecimiento se generan haciendo siembras de 10 \square L en tubos de 10 ml, el crecimiento bacteriano es típico; observando que aproximadamente a las 24 horas, las cepas bacterianas presentan densidades ópticas muy similares, es decir, una biomasa similar, con lo que se tomó esta hora de crecimiento exponencial como referente para realizar los estudios de toxicidad.

En las tablas 2 y 3, se presenta la ponderación del crecimiento de bacterias durante las distintas horas de estudio (6 y 48 horas) a diferentes concentraciones de la parte soluble de ceniza volcánica. El símbolo (+) representa la respuesta normal de crecimiento (N).

Tabla 2 Crecimiento bacteriano a 6 horas condiciones normales, distintas concentraciones de la ceniza volcánica.

Cepa	6 Horas				
	N	5%	10%	25%	50%
<i>Bacillus subtilis</i>	+	++	++	+++	+++
<i>Escherichia coli</i>	+	+	+	++	++
<i>Serratia marcescens</i>	+	+	+	++	++
<i>Micrococcus luteus</i>	+	-	-	-	-

Tabla 3 Crecimiento bacteriano a 48 horas condiciones normales, distintas concentraciones de la ceniza volcánica.

Cepa	48 Horas				
	N	5%	10%	25%	50%
<i>Bacillus subtilis</i>	+++	+++	+++	++++	+++++
<i>Escherichia coli</i>	+++	+++	+++	++++	++++
<i>Serratia marcescens</i>	+++	+++	+++	++++	++++
<i>Micrococcus luteus</i>	+++	+++	+++	+++	+

Materiales y Métodos

Los medios de Cultivo fueron: Caldo Nutritivo (Bioxon), Agar Nutritivo (Bioxon), Agar Bacteriológico (Bioxon) y Peptona de Caseína (Bioxon). Todo material de cristal, medio de cultivo, solución de ceniza (1:1 en agua tridestilada) fueron esterilizados a 18 lb de presión durante 15 minutos. La incubación de las

cepas bacterianas (EC, ML, BS, SM) se llevó a cabo a 35°C, en cajas de Petri estériles. El efecto que tienen las distintas concentraciones de la parte soluble de la ceniza volcánica se analiza mediante el crecimiento en la fase exponencial de las distintas cepas, en las cuales se sustituyó el agua tridestilada del medio de cultivo (sólido y líquido) por los diferentes porcentajes de muestra analítica: La revisión de los cultivos se hizo a las 6, 12, 24 y 48 horas para los medios sólidos y cada 3 horas para los líquidos.

Para realizar ensayos microbiológicos bajo condiciones equivalentes es necesario trabajar con la misma cantidad de biomasa en una fase de crecimiento similar. Una de las formas de medir la biomasa y determinar las fases de crecimiento de la misma es utilizar una relación biomasa-absorbancia de luz. Para estas determinaciones se utilizó un espectrofotómetro (Hach DR/2500), a medida que la concentración celular aumenta, el cultivo se hace más turbio y se reduce la cantidad de luz transmitida que alcanza la célula fotoeléctrica. Sin embargo, la absorbancia no es una medida directa del número de células, por lo cual es necesario realizar una curva de calibración para obtener la correspondencia entre las medidas de la biomasa en el cultivo y las de Absorbancia (medidas a 600 nm de longitud de onda).

Conclusiones

El que los componentes solubles de la ceniza volcánica, haciendo referencia al Pb y Cd, no afectaran el crecimiento de las cepas bacterianas (*Bacillus subtilis*, *Escherichia coli* y *Serratia marcescens*) es que son microorganismos distribuidos en el ambiente, y que constantemente están sometidos a condiciones ambientales no aptas para un adecuado desarrollo, por lo que se hacen resistentes a los compuestos tóxicos mencionados. En cambio, la cepa de *Micrococcus luteus* al no estar en un contacto constante al medio ambiente, esta se vio afectada de una manera significativa, por los componentes solubles de la ceniza volcánica, conforme se aumentaba la concentración de ésta. Aunque dicha información genética para la codificación de estas maquinarias metabólicas que combaten los compuestos tóxicos está presente, esta no se encuentra activa para su defensa.

Un problema colateral es que al desarrollar resistencia a metales pesados en alta concentración pueden convertirse en patógenos potenciales para el hombre. O un efecto colateral puede ser que se genere una mayor cantidad de bacterias en el ambiente (agua y suelo), lo cual puede llegar a ocasionar algún tipo de desequilibrio en las cadenas tróficas, así como procesos de bioacumulación entre las mismas.

Referencias

- Godínez Tolsa, Edgar Enrique. 2013. Valoración iónica de las cenizas del volcán Popocatepetl colectadas en San Baltazar Atlñimeyaya. Tesid de Licenciatura en Ingeniería Ambiental, B. U. A. P.
- Haferburg G & Kothe E. 2007. Microbes and metals: interactions in the environment. *J of Basic Micro* 47:453–467.
- Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares. Dirección General de Salud Ambiental. Gobierno Federal. Caracterización de materia particulada aeroportada asociada a la actividad del volcán Popocatepetl (verano de 1997). Informe técnico final. Gerencia de Ciencias Ambientales, Departamento de Estudios del Ambiente. México: 1997.
- Jiang W., Saxena A., Song B., Ward B. B., Beveridge T. J. & Myneni S. C. 2004. Elucidation of functional groups on Gram-positive and Gram-negative bacterial surfaces using infrared spectroscopy. *Lang* 20:11433–11442

ESTUDIO CINÉTICO DE LA HIDROLISIS DEL ($\alpha+\beta$:2+1) ENDOSULFÁN EN MEDIO ACUOSO A DIFERENTES PH'S, SEGUIDA POR ESPECTROSCOPÍA UV.VIS.

Ángel R. Trejo Irigoyen¹, Manuel H. Barceló Quintal², Reyna B. Rendón Osorio².

1. Facultad de Ingeniería Química de la Universidad Autónoma de Yucatán, Laboratorio de Química, Periférico Norte Km. 33.5 Tablaje Catastral 13615, Col. Chuburna de Hidalgo Inn, CP. 97203, Mérida, Yucatán, México. Correo electrónico: angel.trejo@correo.uady.mx

2. Facultad de Química de la Universidad Autónoma de Yucatán, Laboratorio de Química Analítica, Calle 43 # 613 Colonia Inalámbrica, CP 97069 Mérida, Yucatán, México.

Resumen

El endosulfán es un plaguicida muy usado en México, ya que ha sustituido a todos los organoclorados cuya venta está prohibida en el país por sus efectos adversos a la salud y al ambiente. Este plaguicida es un insecticida y acaricida al contacto de amplio espectro; es decir, tiene un efecto tóxico mortal al entrar en contacto o ser ingerido por una amplia variedad de insectos chupadores y masticadores que llegan a ser plaga en distintos cultivos agrícolas.

El endosulfán es un contaminante orgánico, que entra al aire, agua y suelo durante su uso y elaboración. Este plaguicida y sus productos de degradación son persistentes y pueden afectar al ser humano, peces y plantas, debido a esto es importante estudiar su persistencia en medio acuoso lo que permite conocer su comportamiento y transformación.

En este trabajo se determinó la constante de velocidad observada (k') de la degradación hidrolítica del endosulfán en medio acuoso a diversos pH (del 2 al 7) por medio de la espectroscopía ultravioleta-visible y empleando el modelo matemático $\ln A_{Et} / A_{E0} = -kt$, el cual sugiere una cinética de degradación de primer orden, esto con el fin de conocer su persistencia a las condiciones de estudio. Para todas las experiencias se obtuvieron diversos cambios de pendientes conforme pasaba el tiempo, por ello se obtuvieron diversas constantes de velocidad observada para cada estudio, lo que supone que este plaguicida se va transformando en diversos intermediarios. Y se encontró que a pH 5 la degradación del endosulfán fue mayor.

Introducción

El uso de plaguicidas en países subdesarrollados se ha incrementado en los años recientes debido a la demanda de más alimentos. Este incremento no ha sido acompañado por un crecimiento paralelo en las investigaciones científicas sobre el efecto de estos plaguicidas en el ambiente, ya que estos son persistentes en el medio en el que se encuentran con una vida media de 9 meses a 6 años.

El endosulfán es un contaminante orgánico persistente (COP), que entra al aire, agua, suelo durante su uso y elaboración. Para realizar el estudio de persistencia de este plaguicida se siguió su hidrólisis y la obtención de la constante de velocidad por medio de la espectroscopía UV/Vis y empleando el modelo matemático $\ln A_{Et} / A_{E0} = -k't$, que sugiere una cinética de primer orden, donde A_{Et} es la absorbancia del endosulfán a un tiempo (t) y A_{E0} es la absorbancia inicial del endosulfán, k' es la constante de velocidad observada y t es el tiempo.

Con este trabajo se generó información fundamental sobre la hidrólisis del endosulfán a diferentes valores de pH, que contribuirá a la adquisición de conocimientos sobre la persistencia de este contaminante en medios acuosos controlados y que será útil en trabajos posteriores que se realicen sobre contaminación ambiental de plaguicidas de manera particular de los organoclorados. Este tipo de estudios contribuye a dar un seguimiento de la distribución, persistencia y efectos de este tipo de plaguicida medios acuosos. Además se sientan las bases para que esta información pueda ayudar a desactivar este tipo de compuestos peligrosos, ya que al conocer su comportamiento y persistencia en medios acuosos controlados se puedan sugerir tratamientos alternativos a bajo costo que permitan minimizar su peligrosidad al transformarlos a compuestos menos tóxicos.

Materiales y métodos

Reactivos

Los reactivos que se utilizaron para la realización de este trabajo fueron: Acetona marca J. T. Baker, ácido sulfúrico marca Merck, endosulfán ($\alpha+\beta$: 2+1) marca PESTANAL Riedel-de Haën con 99.5% de pureza, nitrógeno gas 4.8 (99.9 % de pureza), Hidróxido de sodio marca Merck.

Equipos

Las absorbancias se midieron con un espectrofotómetro UV-Vis Thermo Scientific modelo Genesys 10. Balanza analítica modelo Explorer Pro, Marca OHAUS, Potenciómetro marca OAKLON, modelo PC650.

Preparación de reactivos.

Solución madre de ($\alpha+\beta = 2+1$) endosulfán.

La disolución de endosulfán 5×10^{-3} M, se preparó disolviendo 0.0204 g del plaguicida sólido con acetona grado analítico y se llevó a un aforo en un matraz volumétrico de 10.0 mL.

Preparación de las disoluciones de trabajo a diferentes pH (2, 3, 4, 5, 6 y 7).

Se preparó cada una de las disoluciones de trabajo a diferentes pH, añadiendo dentro de una celda de cuarzo correspondiente al espectrofotómetro, 2 mL de una disolución ajustada al pH correspondiente, 20 μ L de la disolución madre del plaguicida endosulfán, luego se llevó a atmósfera de N_2 por 1 min. Los ajustes de pH se realizaron con ácido sulfúrico 0.01 M o hidróxido de sodio 0.01 M. Posteriormente se registró la absorbancia a tiempo cero y se continuo midiendo las absorbancias hasta que ya no hubo cambio alguno en el decrecimiento de la señal, todas las mediciones se realizaron a 25°C.

Resultados y discusiones

Para cada experiencia que se registró a los diferentes pH de estudio se obtuvo el espectro de absorción del ($\alpha+\beta+2+1$) endosulfán por medio de la espectroscopía UV/Vis como se muestra en la Figura 1; observándose en todos los casos dos bandas, una delgada a $\lambda = 190$ nm, perteneciente a la transición $\pi-\pi^*$ que corresponde al doble enlace $C = C$ que se encuentra ubicado en el biciclo carbonado y otra banda más ancha a $\lambda = 265$ nm correspondiente al grupo funcional sulfito éster cíclico, ésta última banda fue la que sirvió para dar seguimiento de la hidrólisis a diferentes pH de este plaguicida, ya que es donde se lleva a cabo las transformaciones químicas del endosulfán. Para la obtención de la constante de velocidad observada (k') de cada experiencia se emplearon las mediciones de las absorbancias correspondientes de la $\lambda_{max} = 265$ nm durante periodos de tiempo hasta no haber cambio alguno.

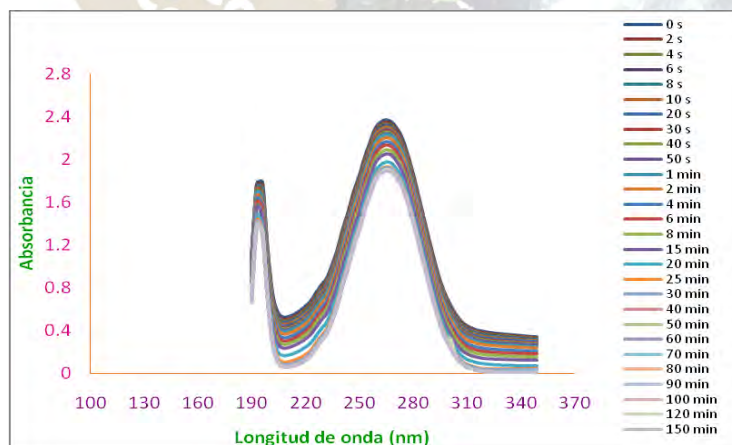


Figura 1. Espectro correspondiente a la experiencia de la hidrólisis del ($\alpha+\beta:2+1$) endosulfán a pH = 2.

En la figura 2, se muestran todas las cinéticas de degradación hidrolíticas que se estudiaron (pH 2 a pH 7), y se observa en todos los casos un decrecimiento de la absorbancia inicial conforme pasa el tiempo lo que

indica que existe una degradación del plaguicida en estudio a estos pH, dichas experiencias tuvieron una duración de 4 hrs.

También se puede observar en la figura 2, que los pH 6 y 7 tienen un comportamiento similar y tiene una degradación menor que todas las demás experiencias, esto se debe, a la disminución de los iones hidronio de la disolución de trabajo ya que en ausencia de estos la hidrólisis es menor por lo que no se presenta la hidrólisis ácida característica en los pH 2, 3, 4 y 5 que permite la transformación del endosulfán a otras estructuras intermedias.

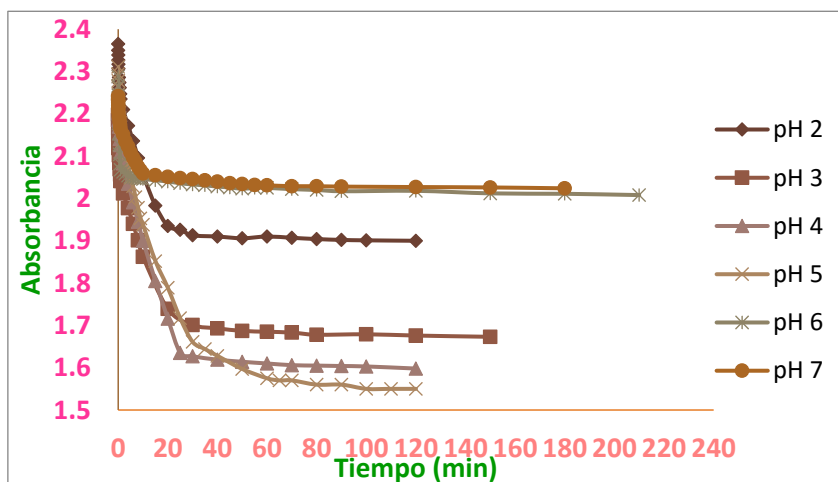


Figura 2. Cinética de degradación hidrolítica del $(\alpha+\beta: 2+1)$ Endosulfán a los diferentes pH de trabajo.

Todas las experiencias a los diferentes pH, presentaron cambios múltiples de pendientes conforme pasa el tiempo y cada una de ellas presentó un ajuste de cinética de primer orden, con un coeficiente de correlación de 0.997. En el cuadro 1, se muestra los resultados de la experiencia a pH 5 que fue la que presentó mayor degradación.

Cuadro 1. Resultados de las constantes de velocidad observadas que se obtuvieron en la experiencia a pH 5.

Tiempo	0 - 10 s	10 s – 60 s	1 a 10 min	10 a 30 min	30 a 60 min
K'	$K'_1 \times 10^{-3}$	$K'_2 \times 10^{-3}$	$K'_3 \times 10^{-3}$	$K'_4 \times 10^{-3}$	$K'_5 \times 10^{-3}$
pH 5	209.9	34.2	12.8	7.7	1.8

Conclusiones:

Para todas las experiencias se obtuvieron diversos cambios de pendientes conforme pasaba el tiempo, por ello se obtuvieron diversas constantes de velocidad observa por cada estudio, lo que supone que este plaguicida se va transformando en otras formas químicas diferentes a la original como podrían ser diol de endosulfán, éter de endosulfán, \square -hidroxiéter de endosulfán ó lactona de endosulfán las cuales son de menor toxicidad. Y se encontró que a pH 5 la degradación del endosulfán fue mayor.

Referencias:

- Ikechukwu, L.; Ohwofasa, T. and Tongo I. (2009). Distribution of endosulfan in water, sediment and fish from Warri river, Niger delta, Nigeria. Afr. J. Ecol., Vol. 48 pp 248–254.
- Mukul, I; Trejo, R.; Rendón, B. (2010) Cinética de la hidrólisis del $(\alpha+\beta:2+1)$ -endosulfan en medio acuoso, seguida por polarografía diferencial de impulsos (PDI). Tesis de Licenciatura. Universidad Autónoma de Yucatán. Mérida, Yucatán, México. pp 2 y 3.
- Trejo, A. R. (2007). Estudio cinético de las transformaciones fotoquímicas del endosulfán en presencia de sensibilizadores por espectroscopía UV-Vis y Polarografía diferencial de impulsos, en sistemas acuosos controlados. Tesis de Maestría. Universidad Autónoma de Yucatán. Mérida, Yucatán, México. pp 4-6.

USO DE CARBONIZADOS DE HUESO DE PECES PLECO PARA LA REMOCIÓN DE FLUORUROS DE SOLUCIONES ACUOSAS

Nahum Andrés Medellín-Castillo¹, Sergio A. Cruz-Briano¹, Sergio Mendoza Juárez, Diana Julieta Sánchez-Soriano¹, Roberto Leyva-Ramos², Arturo Torres Dosal³, Candy Carranza Alvarez⁴, María Selene Berber- Mendoza¹

¹Facultad de Ingeniería. Universidad Autónoma de San Luis Potosí, Av. Dr. M Nava No. 8, Zona Universitaria Poniente, San Luis Potosí, SLP, 78290, México nahumanca@hotmail.com sear-11-live.com.mx

²Centro de Investigación y Estudios de Posgrado. Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Autónoma de San Luis Potosí, Av. Dr. M Nava No. 6, Zona Universitaria, San Luis Potosí, SLP, 78210 México.

³El Colegio de la Frontera Sur, Carretera Antigua Aeropuerto Km. 2.5, Centro 30700, Tapachula de Córdova y Ordoñez, Chis.

⁴Unidad Académica Multidisciplinaria de la Zona Huasteca, Universidad Autónoma de San Luis Potosí, Romualdo del campo No. 501, CP 79060, Ciudad Valles, SLP, MÉXICO

Resumen

En este estudio se determinó la capacidad del carbonizado de hueso de pez pleco para adsorber fluoruros de soluciones acuosas a las temperaturas de 15, 25 y 35 °C a pH= 7.0 y a pH de 5.0, 7.0 y 9.0 a T= 25 °C. El estudio del efecto del pH de la solución reveló que la capacidad de adsorción es dependiente del pH y el efecto se explicó en base a las atracciones electrostáticas que se dan entre la superficie del material y los iones fluoruro en solución. El proceso de adsorción resultó ser endotérmico y se concluyó que el carbonizado de hueso de pez pleco es una alternativa para la adsorción de fluoruros.

Introducción

Los fluoruros son necesarios para prevenir enfermedades dentales, pero en exceso en el agua de consumo humano, mayor a 1.5 mg/L, pueden provocar enfermedades graves como la fluorosis dental y esquelética, daño reproductivo y daño neurológico [1]. Hay diversos métodos que han sido utilizados para la remoción de fluoruros de soluciones acuosas como la precipitación y/o coagulación química con sales de calcio y aluminio, uso de resinas poliméricas de intercambio iónico, la adsorción sobre alúmina activada, carbonizado de hueso y otros materiales, ósmosis inversa y electrodiálisis [2]. La adsorción es uno de los métodos para la remoción de fluoruros más eficiente debido a su bajo costo, gran capacidad de remoción, disponibilidad de los adsorbentes, con menor impacto al medio ambiente y facilidad de operación [3].

Los carbonizados de hueso han resultado ser prometedores adsorbentes en la remoción de fluoruros. Para la preparación de los carbonizados se han empleado huesos de ganado vacuno, pollo, res, cerdo y pescado y se ha demostrado su potencial para la remoción de fluoruros [4-6]. Las ventajas del carbonizado de hueso es que proviene de un material de desecho, presenta alta disponibilidad, bajo costo y la capacidad de adsorber diferentes contaminantes.

Los peces pleco (*pterygoplichthys*) son originarios de la cuenca del Amazonas en Sudamérica, pero actualmente se encuentran en México como una especie exótica, se localizan en el río Mezcala, en la cuenca del río Balsas; en Tecpatán, Chiapas, en la cuenca del río Grijalva, en varias localidades cercanas a Villahermosa, Tabasco, principalmente en el río Usumacinta y sus vertientes, así como en la presa Infiernillo y el río Balsas. Debido a la falta de aprovechamiento de este pez y a sus impactos ambientales negativos tanto en los ecosistemas como para la sociedad pesquera, se han buscado usos alternativos a este pez para controlar o erradicar su población.

Por lo anterior, el objetivo de este trabajo fue evaluar el uso potencial del pez pleco en la preparación de carbonizados de hueso como una alternativa para la remoción de fluoruros de soluciones acuosas.

Materiales y métodos

Los peces empleados en este estudio fueron proporcionados por el Colegio de la Frontera Sur, San Cristobal de las Casas, Chiapas, México. La materia orgánica contenida en los peces fue removida en dos etapas, la primera etapa consistió en poner los peces en agua en ebullición durante media hora, posteriormente, en la segunda etapa los huesos fueron colocados en ebullición durante una hora en un volumen de 2 L de una solución preparada con una relación de 3:1 de agua desionizada y peróxido de hidrógeno. Transcurrido este tiempo, la mayor cantidad de materia orgánica fue removida de los huesos. Posteriormente, los huesos se dejaron enfriar en un recipiente de aluminio y enseguida se procedió a llevar a cabo la calcinación por pirólisis en un horno tubular de atmósfera controlada, marca Carbolite, modelo CTF-1200°C, a temperatura de 500 °C, con un flujo de nitrógeno de aproximadamente 0.5 psi, rampa de calentamiento de 10 °C/min y un tiempo de hora en la temperatura de calcinación especificada.

El área específica, volumen de los poros y el diámetro promedio de los poros, se determinaron por medio de un equipo de fisisorción, Micromeritics, modelo ASAP 2020.

Los datos del equilibrio de adsorción de fluoruros sobre los carbonizados de hueso preparados se obtuvieron en adsorbentes de lote de acuerdo a la siguiente metodología: en botes de polipropileno de aproximadamente 100 mL, se agregó un volumen inicial (V_0) de 100 mL una solución de fluoruro de concentración inicial (C_0) de 10 mg/L enseguida, se adicionó una masa (m) de 0.2 g de los carbonizados de hueso preparados. Los recipientes se colocaron en una gradilla dentro de un baño a temperatura constante por 7 días hasta alcanzar el equilibrio. Transcurrido este tiempo, se determinó la concentración de fluoruro en el equilibrio (C_f) y se determinó la capacidad de adsorción de fluoruro del adsorbente. El pH de la solución se monitoreó y se ajustó diariamente adicionando soluciones 0.01 y 0.1 N de HNO_3 ó NaOH , según fuese necesario. Los volúmenes de las soluciones de ajuste de pH se registraron para calcular el volumen total final de la solución en el equilibrio (V_f). La concentración de fluoruro en solución acuosa se determinó por un método electrométrico que se basa en la medición de la actividad del fluoruro mediante el uso de un electrodo selectivo al ión fluoruro. La medición de la concentración inicial y final de los fluoruros en los experimentos de adsorción se realizó empleando una curva de calibración preparada con seis estándares con soluciones de concentraciones de fluoruro que variaron entre 2 y 60 mg/L. La masa de fluoruro adsorbido, q , en los carbonizados de hueso se calculó por medio de un balance de materia de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$q = \frac{V_0 C_0 - V_f C_f}{m}$$

El estudio del efecto del pH de la solución sobre la capacidad de adsorción del carbonizado se realizó a pH de 5.0, 7.0 y 9.0 a temperatura de 25 °C y para el efecto de la temperatura, las isothermas de adsorción de fluoruros se determinaron a las temperaturas de 15, 25 y 35 °C y pH= 7.0.

Discusión de resultados

Las propiedades de textura del hueso de pez pleco (H) y del carbonizado de hueso (CHSF), las cuales incluyen el área específica, volumen de poro y diámetro promedio de poro se encuentran reportadas en la Tabla 1. Además, se muestran algunas propiedades determinadas en estudios previos para huesos de distintos animales y sus carbonizados de hueso.

Tabla 1. Propiedades de textura del hueso de pez pleco y del carbonizado de hueso

MUESTRA	Área específica (m ² /g)	Volumen de poro (cm ³ /g)	Diámetro de poro (nm)	PCC
Hueso de pez pleco (H)	40.4	0.120	12.1	7.01
Carbonizado de hueso de pez pleco	146.1	0.361	8.52	6.93
Carbonizado de hueso de pollo [7]	127	0.270	3.60	7.70
Hueso de res [8]	85	0.240	11.0	7.80
Carbonizado de hueso de res comercial [9]	69-117	0.225-0.640	11.1-11.2	8.40

Los resultados de las propiedades de textura revelaron que el área específica del CHSF es mayor a la de otros carbonizados de hueso que se ha reportado por otros autores y esto se puede atribuir a la naturaleza del hueso empleado, también se observa que el área específica del hueso de pez pleco a comparación al hueso de res, reportado por Rojas-Mayorga et al. [8], es aproximadamente la mitad de su valor. Con respecto al volumen de poro y diámetro de poro para el CHSF, estos valores se encuentran dentro del intervalo reportado por otros autores para carbonizados de hueso. El diámetro promedio de poro indicó que el carbonizado de hueso es un material mesoporoso. Sin embargo, a pesar de que el área específica de H es menor, la pirolisis a 500 °C realizada en este estudio generó un carbonizado de mayor área específica y volumen de poro. Aunque el diámetro de poro es similar y corresponde a huesos mesoporosos.

En las Figura 1 y 2 se muestran los resultados del estudio del efecto del pH y temperatura de la solución, respectivamente sobre la capacidad de adsorción del carbonizado de hueso de pez pleco. Los resultados revelaron que el pH tiene un efecto importante en la capacidad de adsorción ya que a un pH de 5.0 se logra adsorber una mayor cantidad de fluoruros de las soluciones acuosas, en cambio a un pH de 9.0, la remoción de fluoruros es mucho menor que a 5.0 y 7.0. Además, se determinó que a una concentración de fluoruro en el equilibrio de 5.0 mg/L, la capacidad de adsorción a un pH de 5.0 es dos veces mayor que a un pH de 7.0 y cinco veces mayor que a un pH de 9.0. El efecto del pH sobre la capacidad de adsorción se explicó en base a las interacciones entre la superficie del carbonizado de hueso y los iones fluoruro en solución. El efecto del pH sobre la capacidad de adsorción se puede explicar con base en las interacciones entre la superficie del carbonizado de hueso y los iones fluoruro en solución. El PCC del carbonizado de hueso es de 6.93, esto implica que la superficie del material está cargada positivamente a pH menores de 6.93. En estas condiciones la superficie de del carbonizado de hueso atrae al ión fluoruro de la solución. Contrario a esto, la superficie está cargada negativamente a pH mayores de 6.93 y repele al ion fluoruro. Por lo tanto, a pH menores de 6.93, las atracciones electrostáticas favorecen la adsorción de fluoruro. La carga positiva de la superficie aumenta disminuyendo el pH de la solución por debajo del PCC.

De igual manera, se determinó que la temperatura tiene un efecto en la capacidad de adsorción; se observa que a 35 °C se adsorbió más fluoruro que a 15 y 25 °C y se encontró que la adsorción de fluoruros sobre este material es endotérmica.

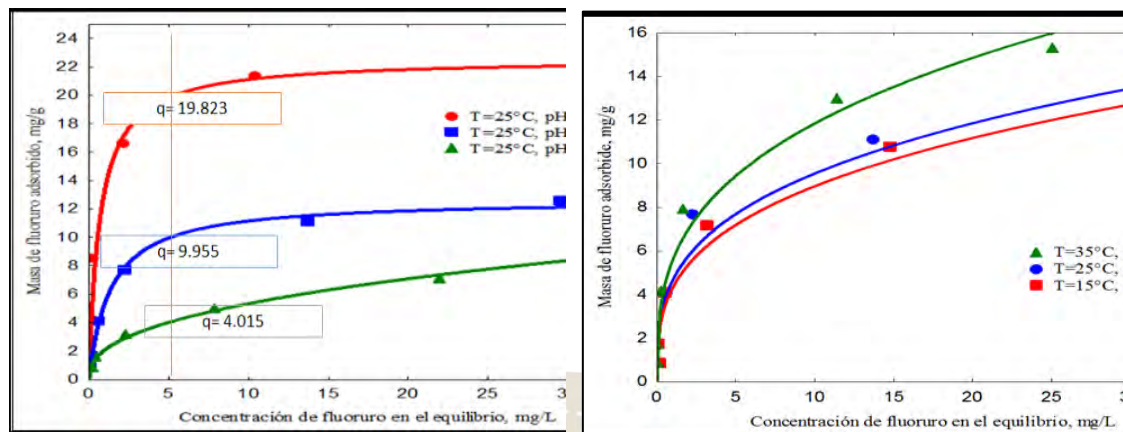


Figura 1. Efecto del pH de la solución sobre la capacidad de adsorción

Figura 2. Efecto de la temperatura de la solución sobre la capacidad de adsorción

Conclusiones

El hueso de pez pleco puede ser empleado en la síntesis de carbonizados para su uso en la remoción de fluoruros de soluciones acuosas. Las propiedades de textura del CHSF son similares a las de otros carbonizados empleados por otros autores para la remoción de fluoruros en solución acuosa. Estas propiedades se generaron con las condiciones de pirólisis del hueso establecido en este estudio. La adsorción de fluoruros sobre este material se da por un mecanismo de adsorción física y química como fue determinado en el estudio del efecto del pH y temperatura de la solución y los análisis por espectroscopía al infrarrojo.

Referencias

1. Agencia para Sustancias Tóxicas y el Registro de Enfermedades (ATSDR), "Reseña Toxicológica de los Fluoruros, fluoruro de hidrógeno y flúor (en inglés)", Atlanta, GA: Departamento de Salud y Servicios Humanos de EE. UU., Servicio de Salud Pública, 2004.
2. R. Leyva-Ramos, J. Rivera-Utrilla, N.A. Medellín-Castillo, M. Sanchez-Polo, "Kinetic modeling of fluoride adsorption from aqueous solution onto bonechar", *Chem. Eng. J.* 158,458–467, 2010.
3. M.A. Rehmana, I.Yusoff, Y.Alias, "Fluoride adsorption by doped and un-doped magnetic ferritesCuCexFe2-xO4: Preparation, characterization, optimization and modeling for effectual remediation technologies", *Journal of Hazardous Materials* 299, 316-324, 2015.
4. Y. Mutchimadilok, S. Smittakorn, S. Mongkolnchai-arunya, D. Durnford, "Defluoridation with locally produced thai bone char", *Hindawi Publishing Corporation. Advances in Environmental Chemistry*, Volume 2014, Article ID 483609, 9 page, 2014.
5. N. Rugayah, Muladno, H. Nuraini, Salundik, "Chicken Bone Charcoal for Defluoridation of Groundwater in Indonesia", *International Journal of Poultry Science*, 13 (10): 591-596, 2014.
6. N. Kawasaki, F. Ogata, H. Tominaga, I. Yamaguchi, "Removal of fluoride ion by bone char produced from animal biomass", *J. Oleo Sci.* 58, 529–535, 2009.
7. Y. Sneider-Murillo, L. Giraldo, J. C. Moreno, "Obtención de materiales porosos a partir de huesos de pollo y porcino para la adsorción de 2, 4-dinitrofenol", *Afinidad LXVIII*, 556, 2012.
8. C.K. Rojas-Mayorga, A. Bonilla-Petriciolet, I. A. Aguayo-Villarreal, V. Hernández-Montoya, M.R. Moreno-Virgen, R. Tovar-Gómez, M.A. Montes-Morán, "Optimization of pyrolysis conditions and adsorption properties of bone char for fluoride removal from water". *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 104 10-18, 2013.
9. R. Leyva-Ramos, N. A. Medellín-Castillo, J. V. Flores-Cano, "Carbonizado de Hueso: Adsorbente Preparado a partir de Residuos de Huesos de Animales. Adsorción de Fluoruro en Solución Acuosa" *Bol. Grupo Español Carbón*, 36, 2-5, 2015.

MOLUSCOS DE AGUA DULCE COMO MONITORES DE CONTAMINACIÓN DE ELEMENTOS TÓXICOS EN RÍOS

Damaris Lizbeth Arévalo Rangel¹, Ma. Catalina Alfaro de la Torre¹ y Héctor Hernández Mendoza¹

¹Universidad Autónoma de San Luis Potosí, Dr. Salvador Nava S/N, San Luis Potosí, San Luis Potosí
arevalo0591@hotmail.com

Resumen

El biomonitoreo puede definirse como la vigilancia de un afluente usando las respuestas de organismos vivos, para corroborar la calidad del agua en un cuerpo receptor y evaluar los cambios en el entorno. En este trabajo se analiza el potencial de organismos tipo moluscos como biomonitores de metales tóxicos como cadmio, plomo, zinc y cobre en ríos de aguas duras y ligeramente alcalinas, en la Zona Huasteca de San Luis Potosí, mostrando el potencial que tiene la concha como órgano monitor.

Introducción

La exposición a metales pesados en los sistemas acuáticos ha sido considerada como un problema ambiental grave en todo el mundo. Las descargas de drenaje doméstico y residuos industriales dentro de los cuerpos de agua incrementa los niveles de metales disueltos en ríos (Islam et al. 2015).

El biomonitoreo es una técnica que nos permite evaluar la calidad del medio ambiente, incluida la exposición humana a productos químicos naturales y sintéticos, basado en el muestreo y análisis de tejidos y fluidos de ciertos organismos (Rainbow 1995; Zhou et al. 2008).

El uso de moluscos como biomonitores implica el análisis de la presencia de metales en diversos órganos del cuerpo blando (incluso todo el tejido blando) y la concha, en ambientes marinos los moluscos bivalvos han recibido gran atención por ser reconocidos como potenciales biomonitores de la presencia de metales pesados (Zuykov et al. 2013).

Las conchas de moluscos son sensibles a la presencia de metales pesados a largo plazo. Dado que se produce crecimiento de la concha de forma exponencial proporcionando información representativa al período de exposición (tejido integrador), a diferencia del tejido blando que está expuesto además al estrés del organismo por las condiciones del medio, así la concha podría revelar la exposición del organismo a la contaminación química durante su ciclo de vida (Protasawicki, 2008, Palpandi y Kesavan, 2012).

Materiales y métodos

Sitios de estudio

Los ríos donde se colectaron las muestras fueron el río Axtla en el municipio de Axtla de Terrazas, río Valles en Cd. Valles y río Coy en el municipio de Tamuín del estado de San Luis Potosí que son sistemas alcalinos y cuentan con características similares como lo son el pH, la temperatura y el oxígeno disuelto. Estos ríos son la fuente de abastecimiento de agua de las ciudades y comunidades cercanas donde existe mayor población; su cauce puede ser contaminado por la descarga de aguas negras municipales, residuos de pequeñas industrias, residuos agropecuarios y ganaderos, y fuentes naturales.

Colecta de muestras

Los moluscos fueron colectados a la rivera de los ríos antes mencionados (estos organismos por lo general se encuentran adheridos a las rocas, ramas o al sedimento). Se colectaron de 20 a 30 organismos de diferentes tamaños. Se conservaron en etanol al 35% (v/v) a 4°C. Posteriormente, se lavaron con agua y con EDTA 0.01M para eliminar los elementos adsorbidos y un último lavado con agua desionizada. El tejido blando fue separado de la concha con pinzas de teflón previamente lavadas en HNO₃ 5% (v/v). El tejido blando se conservó en congelación y las conchas se secaron a 60°C durante 24 h, se pesaron y se conservaron hasta su análisis.

Análisis de Cd, Pb, Zn y Cu

Las conchas se digirieron en 15 mL de una mezcla de ácido en las siguientes proporciones 3HCl:HNO₃ (ácidos ultra puros) a 80°C en una placa de calentamiento incluyéndose el elemento In como patrón interno en el análisis llevándose a sequedad, completando la digestión agregando HNO₃ ultrapuro volviendo a llevar a sequedad. Posteriormente, el residuo se re-disolvió con HNO₃ al 2% v/v preparado con agua tipo 1. Las muestras se aforaron y realizaron las diluciones correspondientes hasta llevar el In a una concentración de 1 ppb. La solución final se analizó por ICP-SFMS (Thermo Fisher Sc, ELEMENT2/ELEMENT XR) con automuestreador CETAC ASX-520 (CETAC Technologies).

Resultados y discusiones

Se colectaron e identificaron las siguientes especies en los ríos estudiados: *Pachychilus monachus* fue colectada en las orillas del río Coy, *Pachychilus suturalis* fue encontrado adherido a rocas en las orillas del río Axtla, *Thiara (melanoides) tuberculata* se encontraba entre las raíces de árboles cercanos a la orilla de la estación los nopales en el río Valles y *Pachychilus* sp. fue encontrado en la estación “La Escondida” perteneciente al río Valles. Se destaca que los moluscos más abundantes fueron los de la familia *Pachychilidae*.

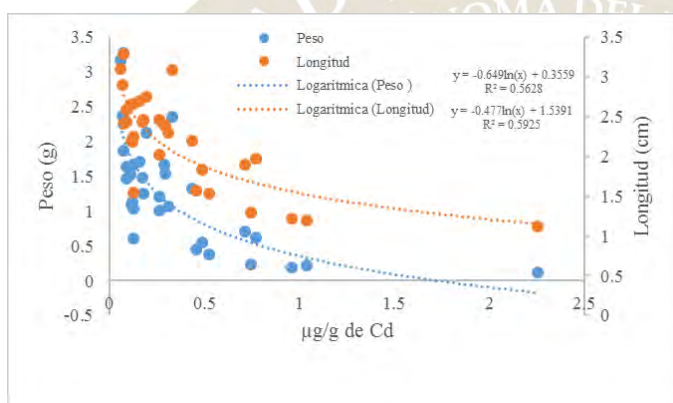


Figura 1. *Pachychilus monachus*

Para evaluar si la concha es un buen órgano monitor se espera que este pueda acumular los elementos tóxicos de manera gradual conforme aumenta ya sea el peso o la talla de este órgano. En la figura 1 se puede demostrar que la tendencia que sigue la concentración del elemento es de disminuir conforme aumenta ya sea la talla o el peso. Esto podría indicarnos que a medida que crece el organismo, el metal se diluye, además, también es un indicativo que en los organismos más pequeños concentran más metales en relación con su talla. En la Tabla 1 se muestran las correlaciones entre peso o talla del organismo y los rangos de concentración de metales determinados por especie.

Elemento	Cd			Cu			Pb			Zn		
	Peso	Talla	µg/g	Peso	Talla	µg/g	Peso	Talla	µg/g	Peso	Talla	µg/g
Especie	R ²		µg/g	R ²		µg/g	R ²		µg/g	R ²		µg/g
<i>Pachychilus monachus</i>	0.66 6	0.58 8	0.05 - 2.25	0.121 7	0.106 5	1.77- 87.81	0.42 7	0.34 5	0.31- 13.1 2	0.44 2	0.38 2	0.95- 123.8 6
<i>Pachychilus suturalis</i>	0.26 9	0.20 4	0.15 - 2.91	0.186	0.138 9	0.15- 247.6 3	0.13 6	0.10 5	0.06- 9.34	0.23 2	0.18 5	1.31- 205.4 1
<i>Pachychilus sp.</i>	0.31 3	0.27 3	0.06 - 3.92	0.288 9	0.247 9	0.43- 277.4 7	0.08	0.08 0	0.28- 15.2 7	0.28 5	0.22 6	2.97- 312.3 3
<i>Thiara (melanoides) tuberculata</i>	0.35 2	0.31 2	0.11 - 0.49	0.034 1	0.051 6	0.10- 5.07	0.01 6	0.02 7	0.19- 5.92	0.24 6	0.18 8	1.56- 8.38

Las relaciones estadísticamente más significativas fueron con el molusco *Pachychilus monachus*. La especie que presentó las concentraciones más elevadas fue la especie *Pachychilus* sp. y para la especie

Thiara (melanoides) tuberculata se puede observar las concentraciones más bajas además de las bajas correlaciones que el peso y la talla muestran con los elementos tóxicos. El orden de acumulación que se presentó en todas las especies fue el siguiente Zn>Cu>Pb>Cd.

Palpandi y Kesavan (2012) estimaron los niveles de metales pesados en la concha de *Nerita crepidularia* en el estuario Vellar en el sureste de costa de India encontrando elevadas concentraciones de Cd, Ni y Pb. Yap (2003) encontró que los especímenes jóvenes de *Perna viridis* (molusco encontrado en la costa oeste de la península de Malasia) acumulan mejor Cd, Pb y Zn que los organismos viejos. Lau et al. (1998) describió a tres posibles biomonitores de agua continental, encontró que *Brotia costula* mostró que no había una marcada diferencia en la acumulación de metal entre los tejidos y las conchas. La concha demostró una eficacia mejor en la acumulación de As. La concha de *Melanoides tuberculata* mostró una mayor afinidad para As, Cd, Pb y Zn. La concha de *Clithon* sp. tenía mayor afinidad por Pb.

Conclusiones

La presencia y retención de metales pesados por los moluscos se podría explicar con la intervención y presencia de elementos que se encuentren más abundantes en la concha de los moluscos como lo es el Ca. Los moluscos de ecosistemas marinos siempre han sido un modelo de organismos monitores, es significativo mencionar que el aporte de información de organismos de aguas continentales es importante para futuros estudios en este tipo de sistemas. La concha de moluscos de agua dulce resulta ser un órgano acumulador de elementos tóxicos pero es posible que no sea un buen órgano monitor a causa del efecto de dilución que se genera cuando el tejido aumenta con la edad del organismo. Sin embargo, la investigación en el tema debe continuar ya que la concha puede permitir el comprobar la presencia de elementos tóxicos aun cuando el organismo ya es muerto.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo se realizó con apoyo del Laboratorio Nacional de Investigación en Forense Nuclear del Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares (Dr. Héctor Hernández Mendoza, Responsable) y el Laboratorio de Elementos Traza de la Facultad de Ciencias Químicas, UASLP (Dra. Ma. Catalina Alfaro de la Torre; Responsable).

Bibliografía

- Islam M. S., Ahmed M. K., Raknuzzaman M., Habibullah-Al-Mamun M., Islam M. K. (2015). Heavy metal pollution in surface water and sediment: A preliminary assessment of an urban river in a developing country. *Ecological indicators* 48 pp. 282-291.
- Lau S., Mohameda U, M., Tan Chi Yena A., Su'ut S. (1998). Accumulation of heavy metals in freshwater molluscs. *The Science of the Total Environment* 214 pp. 113-121
- Palpandi C., Kesavan K. (2012). Heavy metal monitoring using *Nerita crepidularia*-mangrove mollusc from the Vellar estuary, Southeast coast of India. *Asian Pacific Journal of Tropical Biomedicine* S pp. 358-S367
- Protasowicki M., Dural M. (2008). Trace metals in the shells of blue mussels (*Mytilus edulis*) from the Poland coast of Baltic Sea. *Environ Monit Assess* 141 pp. 329-337
- Rainbow P. S. (1995). Biomonitoring of heavy metal availability in the marine environment. *Marine Pollution Bulletin*. 31 pp. 183-192
- Yap C.K., Ismail A., Tan S.G. (2003). Effects of Total Soft Tissue and Shell Thickness on the Accumulation of Heavy Metals (Cd, Cu, Pb, and Zn) in the Green-Lipped Mussel *Perna viridis*. *Russian Journal of Marine Biology*, Vol. 29 (5), pp. 323-327
- Zhou Q., Zang J., Fu J., Shi J., Jiang G. (2007). Biomonitoring: An appealing tool for assessment of metal pollution in the aquatic ecosystem. *Analytica Chimica Acta* 606 pp. 135-150
- Zuykov M., Pelletier E., Harper D. A. (2013). Bivalve mollusks in metal pollution studies: From bioaccumulation to biomonitoring. *Chemosphere* 93 pp. 2001-208.

DETERMINACIÓN DE RETARDANTES DE LLAMA BROMADOS EN SEDIMENTOS DE LAS LAGUNAS COSTERAS DEL ESTADO DE YUCATÁN, MÉXICO

Irma Valenzuela-Sánchez¹, Emanuel Hernández-Núñez²

¹ Recursos del mar, Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del IPN-Unidad Mérida, Mérida, Yuc., 97310. irmavalens.iv@gmail.com,

² Catedra de CONACYT, Recursos del mar, Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del IPN-Unidad Mérida, Mérida, Yuc., 97310. emanuel.hernandez@cinvestav.mx,

Resumen

Se determinaron los retardantes de llama bromados (BFR) éteres bifenilos polibromados (PBDE) y hexabromociclododecano (HBCD) en sedimentos de las lagunas costeras de Yucatán: Ría Lagartos, Bocas de Dzilam, Laguna de Chelem y Ría Celestún. Las tres formulaciones comerciales de PBDE que se han usado en el mundo (PentaBDE, OctaBDE y DecaBDE) se detectaron en todas las lagunas. Las concentraciones de HBCD fueron más bajas que las de PBDE encontrándose también en todas las lagunas. Es evidente la presencia de estos BFR en las lagunas costeras de Yucatán, en mayores concentraciones en aquellas con asentamientos urbanos más cercanos.

Introducción

Los retardantes de llama bromados (BFR) son compuestos químicos que han sido utilizados en electrónica, electrodomésticos, muebles, textiles, plásticos, transportes, materiales de construcción y en una amplia variedad de productos de uso cotidiano. Los BFR pueden ser aditivos o reactivos; los aditivos están mezclados con los materiales sin formar enlaces químicos siendo fácilmente liberados al ambiente durante su producción, al fabricar los productos, durante el uso y disposición final de éstos; los BFR reactivos están químicamente enlazados en la estructura del material por lo que su liberación al ambiente es más difícil (Verslycke *et al.*, 2005, Fernández *et al.*, 2005, Harju *et al.*, 2008). Los BFR son persistentes, bioacumulables, tóxicos, pueden moverse a grandes distancias y pueden causar efectos adversos en la biota y en la salud humana (Hyo-Bang *et al.*, 2007, Qingzhao Li *et al.*, 2010). Dentro del grupo de los BFR se encuentran los éteres bifenilos polibromados (PBDE) y el hexabromociclododecano (HBCD) que son del tipo aditivo; los PBDE se usaron en tres formulaciones comerciales: pentaBDE, octaBDE y decaBDE; actualmente están prohibidas estas formulaciones. El HBCD es un compuesto lipofílico, por tanto, biodisponible y bioacumulativo de acuerdo a estudios en peces y animales consumidores de peces (Law *et al.*, 2005). Se ha encontrado en sedimentos de ríos con centros urbanos e industrias cercanas; desde los sedimentos puede ser transferido hacia los invertebrados y peces y de éstos a los principales depredadores que se alimentan de peces. La mayor entrada de HBCD en los humanos es a través de los alimentos y el aire de los interiores o polvo, los peces aparecen como la mayor fuente de HBCD. Ha sido catalogado como un candidato a ser Contaminante Orgánico Persistente (COP), indicando que su producción podría ser limitada o prohibida en el futuro (Teng *et al.*, 2013). El objetivo de este trabajo es cuantificar los PBDEs y HBCD en los sedimentos de la costa de Yucatán y en base a su concentración estimar su afectación a la biota marina.

Materiales y Métodos

Área de muestreo. En el presente estudio se determinaron BFR en las lagunas costeras del estado de Yucatán: Ría Lagartos se encuentra al norte de la costa de Yucatán; Ría Celestún limita al norte con el Golfo de México y al oeste con el estado de Campeche (Villalobos, 2004); Bocas de Dzilam está localizada al sureste de la costa central de Yucatán; la Laguna de Chelem está en el norte de la Península de Yucatán (Herrera y Morales, 2010). Se establecieron un total de 40 estaciones de muestreo en los meses de abril y octubre del año 2012: 16 estaciones en Ría Lagartos (por tener mayor área), ocho para la reserva de Celestún, ocho para la Laguna de Chelem y ocho para Bocas de Dzilam (Fig. 1).

Reactivos. Una solución estándar con una mezcla de 14 PBDEs: BDE17, 28, 47, 66, 71, 85, 99, 100, 153, 154, 183, 190 a una concentración de 2,500 ng/ml; el BDE138 a 3,750 ng/ml y el BDE209 a una concentración de 10,000 ng/ml en n-nonano fue adquirido de Cambridge Isotope Laboratories (Andover, USA). El PCB 103 fue adquirido de Accustandard (New Haven, CT, USA) y el PCB 208, de ChemService (West Chester, PA, USA) ambos con una concentración de 100 µg/ml en una solución de n-nonano y usados como estándares de recuperación. El HBCD una suma de isómeros (polvo, >95% de pureza), sulfato de sodio (Na₂SO₄), cobre y ácido clorhídrico (HCl) fueron adquiridos de Sigma Aldrich (St. Louis, MO, USA). Isooctano (2,2,4-Trimetilpentano), acetona y hexano grado cromatográfico fueron adquiridos de Omnisolv-EMD Merck (Darmstadt, Alemania). La tierra de diatomeas fue adquirida de Dionex Corporation (Sunnyvale, CA, USA). Helio, nitrógeno y argón fueron proveídos por Praxair (México, D. F.). El material de referencia, MS-7 Retardantes de llama bromados en sedimento (sedimento seco del Río Western Scheldt) obtenido de QUASIMEME-Wageningen UR (Wageningen, The Netherlands). Este material de referencia está certificado para los BFRs seleccionados.

Procedimiento de Extracción Líquida Presurizado (PLE). El PLE se basó en el procedimiento de Bianco y colaboradores (2010) con modificaciones en el laboratorio para mejorar la extracción. La extracción y limpieza simultánea de las muestras fue realizada en un Sistema Dionex ASE-350 (Accelerated System Extraction). Las muestras de sedimento fueron secadas a una temperatura de 70°C, se colocó la muestra mezclada con tierra de diatomeas en una celda de 66 ml realizando una extracción en dos ciclos de 10 minutos cada uno a 125°C y una presión de 1500 psi usando una mezcla de hexano/acetona (1:1), en el fondo de la celda se colocó cobre activado y sulfato de sodio. Los extractos fueron concentrados a un volumen de 1 ml. Se realizó el procedimiento por duplicado.

Procedimiento analítico. Los extractos fueron analizados en un cromatógrafo de gases modelo Trace GC Ultra Series GC System (Thermo Scientific Inc., Waltham, MA, USA) acoplado a un detector de masas triple cuadrupolo modelo TSQ Quantum XLS (Thermo Scientific Inc.). La columna usada fue una Thermo Scientific, TG-SQC, (15 m, X 0.25 mm X 0.25 µm) con helio como gas acarreador y un flujo constante de 1.2 ml/min. El programa utilizado para PBDEs en GC-MS-MS tuvo un tiempo de 25 minutos. Dos microlitros (2 µl) de cada extracto fueron inyectados usando CT splitless (2 min) con modo de inyección durante 1 minuto a 60 psi, con el inyector a una temperatura de 250°C con un flujo de 50 ml/min. Las condiciones del horno tuvieron una temperatura inicial de 60°C mantenida por 2 minutos, seguida de una rampa de temperatura que va de 60°C- 250°C con un incremento de 30°C/ min y una rampa final de 5°C/min hasta 320°C por 2 minutos. El GC-MS/MS fue operado en modo de control selectivo de reacción (SRM) detectando dos transiciones por analito de acuerdo a las energías de colisión reportadas por Wang *et al.*, 2012, La Guardia *et al.*, 2006 y Rodil *et al.*, 2005 (Tabla 1). La temperatura de la línea de transferencia fue de 280°C y el gas de colisión fue argón. Este método se usó también para los PCBs 103 y 208 que se usaron como estándares de recuperación, siendo sus porcentajes de recuperación de 77.69 ± 23% y 90.62 ± 29% respectivamente. Dirtu y colaboradores (2013) reportan porcentajes de recuperación para PBDEs de 53-130% en agua, suelo y sedimento. Cristale y Lacorte (2013) reportan entre 62 a 103% con una RSD de < 20% de recuperación para PBDE en sedimentos. Para el HBCD la columna usada fue una Thermo Scientific, TG-SQC, (30 m, X 0.25 mm X 0.25 µm) con helio como gas acarreador y un flujo constante de 1.2 ml/min. Se usó el modo de control selectivo de reacción (SRM) y las masas monitoreadas fueron las siguientes: 239 y el ion para cuantificación el 157. La temperatura inicial del horno fue de 100°C/min seguida de una rampa de 20°C/min hasta 280°C y se mantuvo por 12 minutos. Dos microlitros (2 µl) de cada extracto fueron inyectados usando CT splitless (2 min) con modo de inyección durante 2 minutos a 60 psi, con el inyector (PTV) a una temperatura de 100°C aumentando 14°C/min hasta 250°C con un flujo de 50 ml/min. La transferencia se realizó de 250°C durante 1 minuto.

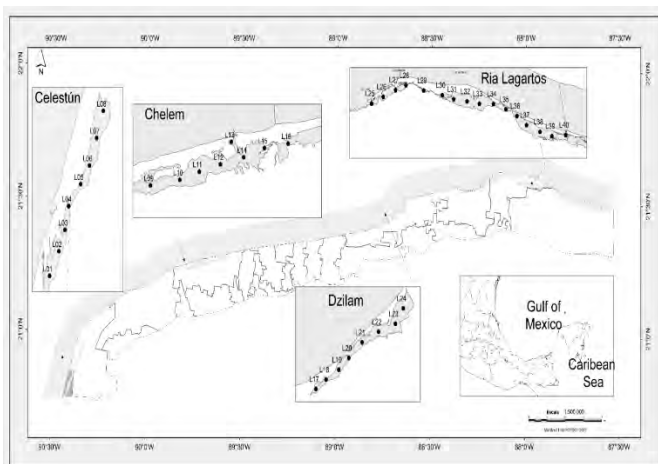


Figura 1. Ubicación de las estaciones de muestreo de sedimentos en las lagunas costeras del estado de Yucatán

Tabla 1. Transiciones y energías de colisión.

Parent	Center	Width	Time	CE
326	184	3	0.101	50
326	256	3	0.101	40
404	270	3	0.101	35
406	246	3	0.101	20
408	248	3	0.101	22
462	389	3	0.101	30
462	392	3	0.101	30
484	324	3	0.101	32
484	375	3	0.101	40
486	326	3	0.101	28
562	455	3	0.101	45
564	404	3	0.101	35
566	406	3	0.101	28
640	531	3	0.101	36
644	484	3	0.101	20
722	562	3	0.101	17
724	564	3	0.101	45
799	640	3	0.101	44

Discusión de resultados

Las tres formulaciones comerciales de PBDE que se han usado a nivel mundial (PentaBDE, OctaBDE y DecaBDE) se encuentran presentes en las cuatro lagunas, tanto para la época de lluvias como para la época de secas. Los PBDE que se detectaron mayormente son los pertenecientes a la formulación pentaBDE que de acuerdo a varios estudios son los más comunes prácticamente en todas las matrices y en todo el mundo incluyendo a los humanos (Domingo, 2012; Clarke y Smith, 2011; Yogui y Sericano, 2009). Los PBDE con mayor abundancia y concentración fueron el BDE209 perteneciente a la formulación DecaBDE,

seguidos de los de la formulación PentaBDE. El HBCD fue detectado en todas las lagunas, para la época de secas, este compuesto fue detectado en el 83.75% de las muestras. Las concentraciones encontradas en general son más bajas que las detectadas para PBDEs y al parecer, hubo una mayor presencia de HBCD durante la época de secas en Ría Lagartos, que de hecho es la laguna que presenta las mayores concentraciones para ambas épocas.

En México no existe ninguna norma oficial que establezca límites permisibles para BFR. En ecosistemas costeros mexicanos no existen estudios anteriores sobre BFR, pero sí se les ha detectado en muestras humanas de niños y mujeres en México. Varios son los estudios realizados en América en diferentes matrices ambientales y en humanos que han mostrado la presencia de BFR, en específico de los PBDE. Los pocos estudios realizados en México muestran la presencia de PBDE principalmente, y al igual que en otras investigaciones los congéneres de la formulación pentaBDE son los más frecuentes como se determinó en el presente estudio, y además una abundancia de la formulación decaBDE (BDE209). Las lagunas con una mayor concentración de BFR son Chelem y Ría Lagartos, que de hecho son las lagunas que presentan los mayores asentamientos urbanos y más cercanos. Existe en Yucatán un anillo de cenotes que es una alineación circular de dolinas kársticas marcando una zona de alta permeabilidad y justo en la alineación, se encuentran Bocas de Dzilam y Ría Celestún (Leficariu *et al.*, 2006) lo que pudiera estar impactando en esas zonas debido al aporte de agua a través de “ojos de agua”, agua que pudiera contener contaminantes como los BFR.

Conclusiones

La presencia de BFR en sedimentos de las lagunas costeras de Yucatán muestran el uso de los PBDE de las tres formulaciones. A nivel mundial la más usada en primer término fue la pentaBDE (aproximadamente el 90% de la producción mundial fue utilizada en EU), a partir de la prohibición de ésta a mediados de los 2000, comenzó un aumento considerable en el uso de la formulación decaBDE. Los resultados obtenidos de las lagunas muestran este patrón de uso de estos retardantes bromados y cabe mencionar que no hay otros estudios en zonas costeras en México que puedan servir de comparación. La evidencia existente de numerosos estudios demuestra que la formulación pentaBDE es la más tóxica para el ambiente y el ser humano; no hay regulaciones ni normas mexicanas en cuanto a la elaboración, uso y disposición de los PBDE y apenas se comienza a trabajar al respecto por ser contaminantes de prioridad ambiental; el HBCD aunque en concentraciones relativamente bajas se detectó en todas las lagunas y tampoco existen normas ni regulaciones que controlen su elaboración, uso y disposición final. Ha tenido una alta producción sustituyendo a las formulaciones prohibidas de PBDE; son varios los estudios que demuestran su toxicidad, persistencia y son bioacumulativos, por lo que ha sido clasificada como “sustancia de alta preocupación” por la EPA. Las fuentes de entrada al ambiente pueden ser prácticamente las mismas que las de los PBDE.

Bibliografía

- Bianco G., G. Novario, G. Anzilotta, A. Palma, A. Mangone and T. R. I. Cataldi. 2010. Polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in Mediterranean mussels (*Mytilus galloprovincialis*) from selected Apulia coastal sites evaluated by GC-HRMS. *Journal of Mass Spectrometry*. 2010, 45, 1046-1055.
- Clarke B. O., S. R. Smith. 2011. Review of emergin organic contaminants in biosolids and assessment of international research priorities for the agricultural use of biosolids. *Review. Environment International* 37 (2011) 226-247.
- Cristale J., S. Lacorte. 2013. Development and validation of a multiresidue method for the analysis of polybrominated diphenyl ethers, new brominated and organophosphorus flame retardants in sediment, sludge and dust. *Journal of Chromatography A*, 1305 (2013) 267-275.
- Dirtu Alin C., M. Abdallah, A. Covaci. 2013. Advances in the sample preparation of brominated flame retardants and other brominated compounds. *Trends in Analytical Chemistry*, Vol. 43, 2013.
- Domingo J. L. 2012. Polybrominated diphenyl ethers in food and human dietary exposure. A review of the recent scientific literature. *Invited Review. Food and Chemical Toxicology* 50 (2012) 238-249.
- Fernández Bremauntz A., M. Yarto Ramírez and J. Castro Díaz (compiladores). 2005. Las sustancias tóxicas persistentes. Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales. Instituto Nacional de Ecología.

- Harju M., E. S. Heimstad, D. H. Torkjel S., S. Posner y F. Wania. 2008. Current state of knowledge and monitoring requirements- Emergin “new” brominated flame retardants in flame retarded products and the environment (TA-2462/2008).
- Herrera J. y S. Morales. 2010. En *Diversidad y Desarrollo Humano en Yucatán*. Durán-García Rafael y Martha Méndez-González (ed.). 2010. CICY, PPD-FMAM, Conabio, Seduma. Mérida, Yuc. 496 pp.
- Hyo-Bang Moon, Kurunthachalam Kannan, Minkyu Choi, Hee-Gu Choi, 2007. Polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in marine sediments from industrialized bays of Korea. *Marine Pollution Bulletin* 54 (2007) 1402-1412.
- La Guardia M. J., Robert C. Hale and Ellen Harvey. 2006. Detailed Polybrominated Diphenyl Ether (PBDE) Congener Composition of the Widely Used Penta-, Octa- and Deca-PBDE. *Technical Flame-Retardant Mixtures. Environ. Sci. Technol.* 2006, 40, 6247-6254.
- Law, R. J., M. Kohler, N. V. Heeb, A. C. Gerecke, P. Schmid, S. Voorspoels, A. Covaci, G. Becher, K. Janák, C. Thomsen. 2005. Hexabromocyclododecane. *Challenges Scientists and Regulators. Environmental Science & Technology.* 281A-287A.
- Lefticariu M., E. C. Perry, W. C. Ward, L. Lefticariu. 2006. Post-Chicxulub depositional and diagenetic history of the northwestern Yucatan Peninsula, Mexico. *Sedimentary Geology* 183 (2006) 51-69.
- Qingzhao Li, Changzhou Yan, Zhuaxi Luo, Xian Zhang, 2010. Occurrence and levels of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in recent sediments and marine organisms from Xiamen offshore areas, China. *Marine Pollution Bulletin* 60 (2010) 464-469.
- Rodil R., A. M. Carro, R. A. Lorenzo and R. Cela Torrijos. 2005. Selective Extraction of Trace Levels of Polychlorinated and Polybrominated Contaminants by Supercritical Fluid-Solid-Phase Microextraction and Determination by Gas Chromatography/Mass Spectrometry. Application to Aquaculture Fish Feed and Cultured Marine Species. *Anal. Chem.* 2005, 77, 2259-2265.
- Teng M., Jin J, Fu Q. 2013. Selective separation of polychlorinated naphthalene (PCNs), hexabromocyclododecanes (HBCDs) and tetrabromobisphenol A (TBBPA) in soil matrices. *Chin Sci Bull*, 2013, 58: 500-506, doi: 10.1007/s11434-012-5638-5
- Verslycke Tim A., A. Dick Vethaak, Katrien Arijs, Colin R. Janssen. 2005. Flame retardants, surfactants and organotins in sediment and mysid shrimp of the Scheldt estuary (The Netherlands). *Environmental Pollution* 136(2005) 19-31.
- Villalobos, Z. G. J. 2004. Reservas de la biosfera: Los Petenes-Celestún. In: *El manejo costero en México*. Evelia Rivera Arriaga, Guillermo J. Villalobos Zapata, Isaac Azuz Adeath, Francisco Rosado May. Editores, 2004. Universidad Autónoma de Campeche, SEMARNAT, CETYS-Universidad, Universidad de Quintana Roo. 654 p.
- Wang, N., D. Kong, Z. Shan, L. Shi, D. Cai, Y. Cao, Y. Liu, G. Pang. 2012. Simultaneous determination of pesticides, polycyclic aromatic hydrocarbons, polychlorinated biphenyls and phthalate esters in human adipose tissue by gas chromatography-tandem mass spectrometry. *Journal of Chromatography B*, 898(2012)38-52.
- Yogui G. T., J. L. Sericano. 2009. Polybrominated diphenyl ether flame retardants in the U. S. marine environment: A review. *Environment International* 35 (2009) 655-666.

APLICACIÓN DEL MUESTREO EN LA BIOGEOQUÍMICA AMBIENTAL Y SU APROBACIÓN POR PARTE DE AUTORIDADES FEDERALES

Guillermo Pérez Quintero¹, Reyna Roldan Armas², Norma Ruth López-Santiago² y Margarita Eugenia Gutiérrez Ruiz²

¹Facultad de Ingeniería, ²Laboratorio de Biogeoquímica Ambiental, Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México. Ciudad Universitaria, Coyoacán, México. D.F. 04510. iq_guillermopq@hotmail.com

Resumen

El Laboratorio de Biogeoquímica Ambiental de la Facultad de Química, UNAM reconoce la importancia de generar resultados confiables, por lo que se cuenta con la aprobación de la evaluación de la conformidad para realizar las actividades de muestreo, con la *NMX-AA-132-SCFI-2006 Muestreo de suelos para la identificación y la cuantificación de metales y metaloides*, tanto de acreditación ante la Entidad Mexicana de Acreditación (EMA), como con la aprobación de PROFEPA poder generar, no solo resultados confiables, si con validez legal. En este trabajo se hace un recuento de esta experiencia.

Introducción

Diariamente se realizan mediciones analíticas, las cuales tienen diferentes propósitos como la investigación, verificación de productos, apoyo a la salud, al análisis ambiental (Chauvel, Henslee, & Melton, 2002; Christian, 2002), los receptores de esta información empresarios, consumidores y funcionarios públicos, tienen ciertas expectativas sobre la calidad, seguridad, fiabilidad, eficiencia, eficacia y sostenibilidad medioambiental de los productos y servicios, por lo que contar con la aprobación de la evaluación de la conformidad proporciona los medios para probar la conformidad de estos productos y servicios con estas expectativas, de acuerdo con las normas, reglamentos y otras especificaciones, en pocas palabras la evaluación de la conformidad crea confianza (Organización Internacional de Normalización y Organización de las Naciones Unidas para el Desarrollo Industrial, 2011). De acuerdo con la Ley Federal sobre Metrología y Normalización (LFMN) la evaluación de la conformidad es

“la determinación del grado de cumplimiento con las normas oficiales mexicanas o la conformidad con las normas mexicanas, las normas internacionales u otra especificaciones, prescripciones o características. Comprende, entre otros, los procedimientos de muestreo, prueba, calibración, certificación y verificación” (art. 3 fracc. IV-A LFMN)

En materia de normatividad ambiental en México la evaluación de la conformidad (EC) de las NOM's es competencia de la SEMARNAT, y puede ser realizada por la Procuraduría Federal de Protección al Ambiente (PROFEPA) o bien, por personas acreditadas y aprobadas para ello. La acreditación debe ser otorgada por una entidad de acreditación (como la entidad mexicana de acreditación, EMA), mientras que la aprobación es emitida por la PROFEPA, ya que es una institución de carácter federal, y tiene la autoridad, competencia y capacidad para calificar el trabajo desarrollado (PROFEPA, 2015). Aprobación de la EC es el reconocimiento que hace la PROFEPA a las personas acreditadas, respecto a sus conocimientos, experiencia y competencia técnica, para llevar a cabo la evaluación de la conformidad de las NOM's competencia de la SEMARNAT (PROFEPA, 2015).

Exposición

En el Laboratorio de Biogeoquímica Ambiental (LABQA) de la Facultad de Química-UNAM, se realizan estudios ambientales y se reconoce claramente la importancia de generar resultados confiables, por lo que hace un par de años se dio el 1er paso para contar con la aprobación de la EC, es decir, se obtuvo la acreditación para realizar las actividades de muestreo con la *NMX-AA-132-SCFI-2006 Muestreo de suelos para la identificación y la cuantificación de metales y metaloides*, ante la EMA, que entre otros; es un requisito para poder solicitar la aprobación de la EC ante SEMARNAT y poder generar no solo resultados confiables si con validez legal. En este trabajo se hace un recuento de esta experiencia.

Metodología

Todo el proceso se puede dividir en 2 etapas fundamentales: la evaluación documental y la evaluación

práctica, las cuales se ilustran en las siguientes: Figura 1a Evaluación documental y Figura 1b Evaluación práctica.

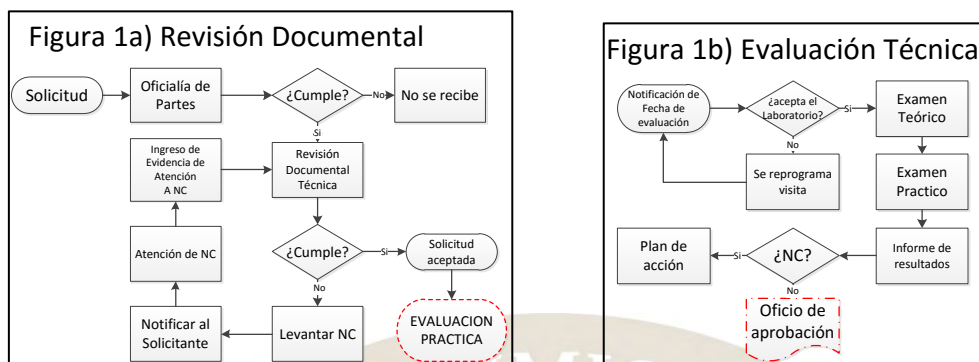


Figura 1. Proceso de evaluación: 1a) Documental y 1b) Práctica (Modificadas de PROFEPA, 2015)

Resultados y discusión

- a. *Evaluación documental.* La evaluación documental inició con el ingreso de la solicitud de evaluación de la conformidad y de los documentos requeridos ante PROFEPA el 27 de enero de 2015, sobresalen en estos requisitos evidentemente la información general del laboratorio, y sobre todo documentación que sustenta la competencia técnica del laboratorio, es decir el probatorio de la acreditación del laboratorio y su anexo técnico correspondiente donde se listan a los signatarios autorizados, los currículos y probatorios de los signatarios propuestos para la aprobación, adicionalmente se debe entregar el inventario con fotografía de los materiales y equipos que utilizan para efectuar el muestreo, así como la evidencia de propiedad de los mismos, el listado general de los requisitos se puede revisar en el siguiente link

<http://www.profeqa.gov.mx/innovaportal/v/7657/1/mx/requisitos.html>.

En nuestro caso particular si tuvimos “no conformidades” en la evaluación documental, las cuales fueron atendidas y se entregó la documentación complementaria solicitada. Una vez aprobada la evaluación documental se programó la evaluación práctica en sitio.

- b. *Evaluación práctica.* Se realizó entre los días 11 y 13 de marzo de 2015, las actividades llevadas a cabo se describen a continuación:

Día 1. Evaluación teórico-práctica

La evaluación en sitio inició con la aplicación de un examen escrito a los signatarios acreditados del LABQA por parte de ema, para su aprobación por PROFEPA, la examinación fue sobre el conocimiento y entendimiento de la NMX-AA-132-SCFI-2006, su alcance, lineamientos, documentación requerida, materiales, proceso de toma de muestras, tipos de muestreo, etc. A continuación se realizó un cuestionamiento oral acerca del proceso de preparación de muestras en el laboratorio, en dicho proceso se explicó a la autoridad la forma de ingreso de muestras al laboratorio, su recepción, registro, preparación, hasta su entrega para los análisis, de acuerdo con los lineamientos particulares de establecidos en cada procedimiento. Posteriormente se realizó la evaluación práctica con una “salida de campo”, la cual fue preparada previamente a solicitud de las autoridades, siguiendo nuestro procedimiento interno *LABQA-PIII-MP-01 Muestreo y preparación de muestras* (LABQA, 2015). Durante el ejercicio la autoridad observó, calificó y realizó observaciones en el proceso, asegurando que los integrantes tengan los conocimientos necesarios, así como la capacidad para resolver posibles eventualidades en campo, y evitar siempre la contaminación de la muestra o algún otro factor que conlleve a un resultado analítico poco confiable.

Día 2. Revisión en sitio de documentos y registros en sitio

Se revisaron los documentos generados en la evaluación de campo y se revisaron los exámenes escritos, el plan de Muestreo, bitácoras de muestreo, cadena de custodia, etc..., de la misma forma los documentos

involucrados en la recepción de muestras, preparación y hasta su almacenamiento en el laboratorio, lo que implicó una revisión exhaustiva del procedimiento LABQA de muestreo de suelo, sus anexos y formatos.

Día 3. Lectura del acta

El tercer día de la visita se dedicó a la elaboración y lectura del Acta de verificación, donde quedaron asentadas todas las actividades y observaciones y no conformidades encontradas, en nuestro caso fueron 4 no conformidades: 2 relativas a la cadena de custodia y 2 de precisiones sobre particularidades de lo indicado en la NMX-132, así como observaciones de redacción y sintaxis.

Las no conformidades y las observaciones fueron resueltas a la brevedad y una vez aprobadas por las autoridades, finalmente nos otorgaron la aprobación de la evaluación de la conformidad para los 4 signatarios propuestos el 13 de abril de 2015. En la Figura 2 se muestran algunas imágenes de esta experiencia.



Figura 2. Experiencias de la evaluación de la conformidad en trabajo de muestreo

Conclusión

El proceso de toma de muestra no solo debe ser un proceso que se encuentre dentro de los sistemas de calidad, que sea auditado, que sea realizado de manera mecánica y sistemática por los trabajadores, sino que sea un proceso “vivo”, a pesar de contar con los beneficios de estar bajo los lineamientos de un SGC que sea cambiante, en el sentido de que no siempre vas a tomar la misma decisión en campo, pero ésta decisión debe ser de manera que no afecte a la finalidad del muestreo que es, obtener muestras representativas de la (posible) contaminación, así como de su extensión horizontal y vertical. Esto se logra de manera más eficaz si la autoridad competente revisa, califica y aprueba (o no) dicho laboratorio, y por consiguiente el proceso de muestreo.

Agradecimiento

A todos los miembros del Sistema de Gestión de Calidad del LABQA, especialmente al equipo de muestreo.

Bibliografía

Chauvel, J., Henslee, W., & Melton, L. (2002). T E A C H I N G Process Analytical Chemistry. *Analytical Chemistry*, 381A-384A.

Christian, G. D. (2002). International Meeting Examines Analytical Curricula. *ANALYTICAL CHEMISTRY*, 219A-221A.

Congreso de la Unión. (1992). *Ley Federal sobre Metrología y normalización*.

LABQA. (2015). LABQA-PIII-MPM. *Muestreo y Preparación de Muestras*. México.

Organización Internacional de Normalización y Organización de las Naciones Unidas para el Desarrollo Industrial. (2011). *La caja de herramientas de la evaluación de la conformidad*. Ginebra: ISO.

PROFEPA. (28 de 10 de 2015). *Procuraduría Federal de Protección al Ambiente (PROFEPA)*. Recuperado el 10 de 06 de 2016, de http://www.profepa.gob.mx/innovaportal/v/5910/1/mx/quien_puede_realizar_la_ec.html

SEMARNAT. (2006). *NMX-AA-132-SCFI-2006. Muestreo de suelos para la identificación y la cuantificación de metales y metaloides, y manejo de la muestra*. México: Secretaría de Economía.

QUÍMICA BIOINORGÁNICA (QBIN)

SÍNTESIS DE COMPUESTOS DE COORDINACIÓN USANDO METALES ESENCIALES CON LIGANTES POLIAMÍNICOS CON ACTIVIDAD BIOLÓGICA ANTITUMORAL

Verduzco Ramírez Arturo¹, Moreno Esparza Rafael¹, Ruiz Azuara Lena¹

¹ Departamento de Química Inorgánica y Nuclear, Edificio B, Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México
avaverduzco6@gmail.com

Resumen

Los compuestos de coordinación han sido ampliamente estudiados en el área de la química bioinorgánica médica. Por esta razón se reporta en este trabajo la síntesis de los ligantes 2,9-di-(2'-azabutanol)-4,7-difenil-1,10-fenantrolina y 2,9-di-(2',5'-diazahexanol)-4,7-difenil-1,10-fenantrolina así como sus compuestos de coordinación utilizando metales de la primera serie de transición en estado de oxidación 2+. Estos compuestos fueron probados en líneas tumorales HeLa presentando actividad antiproliferativa mayor a la del *cis*-platino que es el compuesto comúnmente utilizado en el tratamiento del cáncer.

Introducción

La química bioinorgánica se ha definido como “la ciencia del estudio de la reactividad química de los elementos y compuestos inorgánicos en los sistemas vivos”.¹ Esta ciencia se ha enfocado principalmente en el tipo de ambiente de coordinación que puede llegar a adoptar los metales en las proteínas, así como la manera en la cual los iones metálicos entran al organismo, y cómo es que este los asimila para formar las metaloenzimas y/o metaloproteína y finalmente busca poder usar los metales con una aplicación en la medicina, rama que se llama química bioinorgánica médica o química inorgánica medicinal.^{2,3} Dado que actualmente existe un grave problema en salud pública, siendo el cáncer una de las principales causas de muerte en México y en el mundo, es importante desarrollar fármacos con un centro metálicos para combatir esta enfermedad.

Materiales y Métodos

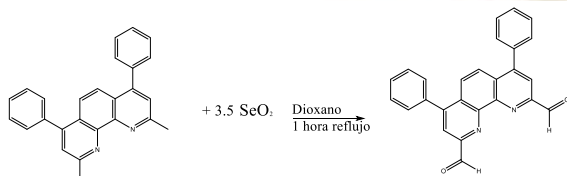
Reactivos

Dióxido de selenio (Sigma-Aldrich), 2,9-dimetil-4,7-difenil-1,10-fenantrolina (batocuproína) (Sigma-Aldrich), 1,4-dioxano (Meyer), FeCl₂ · 4H₂O (Sigma-Aldrich), CuCl₂ · 2H₂O (Sigma-Aldrich), CoCl₂ · 6H₂O (Sigma-Aldrich), ZnCl₂ · 6H₂O (Sigma-Aldrich), Ni(NO₃)₂ · 6 H₂O (J.T. Baker), N-metil-etilendiamina (Sigma-Aldrich), Etilamina (Sigma-Aldrich). Todos los reactivos se emplearon sin purificación previa.

Metodología

Síntesis del precursor (Dial)

Se colocaron 2 gramos (5.55 mmol) de batocuproína en un matraz bola y se colocaron aproximadamente 100mL de P-Dioxano. Se colocó en reflujo la mezcla y la disolución se tornó de color amarillo paja. Posteriormente se agregaron 2.15 gramos (19.42 mmol) de dióxido de selenio a la mezcla de reacción y se dejó la reacción durante 1 hora. Pasado el tiempo de reacción se quitó el reflujo y la disolución se filtró al vacío sobre una cama de carbón activado. La disolución se evaporó y se obtuvo el 2,9-diformil-4,7-difenil-1,10-fenantrolina (Dialdehído) (Esquema 1)

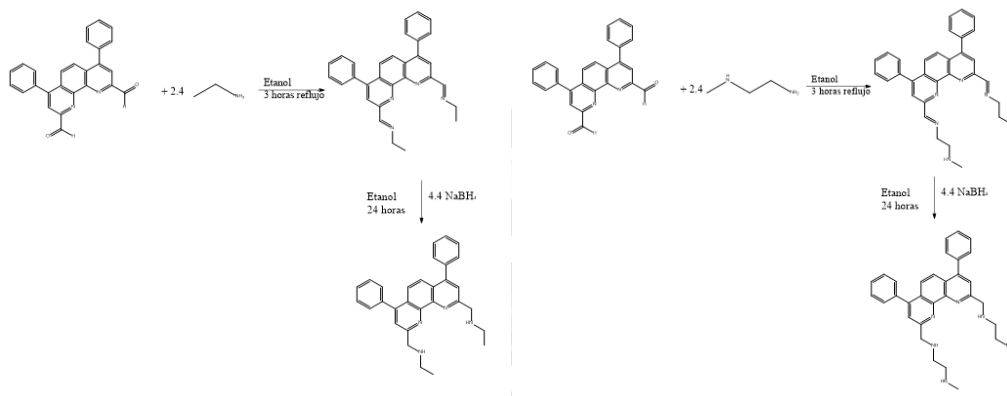


Esquema 1

Síntesis de los ligantes poliamínicos (N4 y N6)

Una vez purificado el Dialdehído, se colocaron 380 mg (0.979 mmol) de este compuesto en un matraz bola y se agregaron aproximadamente 100 mL de etanol anhidro. Se colocó en reflujo la mezcla. Una vez comenzado el reflujo se agregaron 138 µL (2.4mmol) de etilamina o 250 µL (2.4mmol) de N-metil-

etilendiamina. Se dejó la mezcla de reacción 3 horas. Una vez enfriada la mezcla de reacción se añadieron 41 mg de NaBH_4 cada 10 minutos durante una hora. Se dejó en agitación 24 horas. Pasado este tiempo se agregaron aproximadamente 50 mL de agua destilada y posteriormente se agregaron 50 mL de diclorometano para realizar extracciones con un embudo de separación. Se realizaron 3 extracciones con diclorometano cada una con 50 mL. Se colectó la fase orgánica y se dejó evaporar el diclorometano. Se obtuvo un aceite amarillo oscuro: 2,9-bis-(2'azobutanil)-4,7-difenil-1,10-fenantrolina (N4) o la 2,9-bis-(2',5'-diazohexanil)-4,7-difenil-1,10-fenantrolina (N6). (Esquema 2)



Esquema 2

Síntesis de los compuestos de coordinación

Se disolvió el aceite en 40 mL de metanol, y se fue agregando gota a gota a una disolución, de metanol, que contenía a la sal metálica en estado de oxidación 2+. Una vez terminado el goteo, se dejó en agitación durante 30 minutos. Se dejó evaporar el disolvente y se obtuvieron los polvos correspondientes.

Discusión de resultados

Se caracterizaron los ligantes por RMN de ^1H y ^{13}C así como análisis elemental. Para el compuesto 2,9-bis-(2'azotetranil)-4,7-difenil-1,10-fenantrolina los resultados de RMN fueron ^1H -RMN (400 MHz, D_2O) $\delta = 1.70$ (t, 3H), 3.16 (q, 2H), 4.52 (s, 2H), 6.79 (m, 5H), 6.95 (s, 1H), 7.48 (s, 1H) ^{13}C -RMN (100 MHz, D_2O) $\delta = 10.66, 43.04, 50.91, 123.56$ (2C), 125.70, 128.26, 128.67, 128.92, 135.67, 144.80, 150.15, 151.12 y Análisis elemental calculado para $\text{C}_{30}\text{H}_{32}\text{N}_4\text{Cl}_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ (564 g/mol): %C: 63.83, %H: 6.56, %N: 9.93 y el encontrado experimentalmente fue %C: 64.22 %H: 6.63 %N: 10.01. Para el compuesto 2,9-bis-(2',5'-diazohexanil)-4,7-difenil-1,10-fenantrolina los resultados de RMN fueron ^1H -RMN (400 MHz, CD_3OD) $\delta = 2.88$ (s, 3H), 3.76 (d, 2H), 3.87 (d, 2H), 5.26 (s, 2H), 7.70 (m, 5H), 8.26 (s, 1H), 8.34 (s, 1H), ^{13}C -RMN (100 MHz, CD_3OD) $\delta = 32.66, 43.77, 45.06, 49.54, 125.62, 126.21, 127.61, 129.02, 129.69, 130.16, 135.19, 138.75, 149.57, 155.15$.

Los compuestos de coordinación hasta ahora han sido caracterizados por IR, esto con la finalidad de ver los grupos funcionales del ligante, y ver cómo es que se están desplazando las bandas al momento de hacer el compuesto de coordinación. A continuación se muestran los valores de desplazamientos de los compuestos de coordinación con respecto al ligante.

Tabla 1: Bandas características en la espectroscopia de IR en la zona de 400 a 4000 cm^{-1} de los compuestos de coordinación con N6

Compuesto	ν (CH_3)	ν (CH_2)	ν ($\text{C}=\text{N}$)	ν ($\text{C}=\text{C}$)	ν ($\text{C}-\text{NH}_2$)	ν ($\text{C}-\text{H}$) _{fuera de plano}	ν ($\text{C}=\text{C}$) _{conf}
N6	2942.99	2852.34	1618.06	1565.99	622.93	702.00	769.50
$[\text{FeN}_6]\text{Cl}_2$	2952.63	2898.45	1619.66	1567.92	630.64	705.85	771.42
$[\text{CoN}_6]\text{Cl}_2$	2944.91	2856.20	1618.06	1569.85	630.64	703.93	769.50
$[\text{NiN}_6](\text{NO}_3)_2$	2969.99	2869.70	1618.06	1585.28	635.57	703.93	771.42

[CuN6]Cl ₂	2933.34	2887.06	1618.06	1569.85	634.50	703.93	773.35
[ZnN6]Cl ₂	2956.49	2865.84	1618.06	1567.92	630.64	703.93	771.42

Así mismo hasta ahora se han realizado pruebas biológicas de los compuestos de coordinación utilizando el ligante N6 en líneas tumorales HeLa, los cuáles presentaron actividad antiproliferativa. Se calcularon las IC₅₀ para todos los compuestos y resultaron tener una menor IC₅₀ que el *cis*-platino que es el compuesto comúnmente utilizados en el tratamiento de cáncer. En la tabla 2, se muestran los resultados.

Compuesto	IC ₅₀ (μM)
N6	7.1
[FeN6]Cl ₂	4.3
[CoN6]Cl ₂	1.6
[NiN6](NO ₃) ₂	3.7
[CuN6]Cl ₂	6.4
[ZnN6]Cl ₂	2.1
Cis-patino	5.5

Estos compuestos de coordinación han presentado actividad biológica ante las células HeLa, sin embargo aún falta realizar experimentos de voltamperometría cíclica, esto con el fin de encontrar si existe una correlación entre el potencial de media onda del metal en los compuestos de coordinación con la actividad biológica.⁴ De igual forma realizar ensayos biológicos en líneas celulares sanas, para determinar si los compuestos de coordinación son selectivos hacia las células cancerosas

Actualmente se están llevando a cabo la caracterización de los compuestos de coordinación mediante análisis elemental, ultravioleta, RMN de los compuestos de coordinación de zinc, y de resonancia paramagnética nuclear.

Conclusiones

Los compuestos de coordinación han presentado tener actividad biológica, la cual, en un futuro, podrá ser explicada mediante la realización de experimentos de voltamperometría cíclica y de esta manera poder encontrar una correlación. Así mismo, los ligantes han sido caracterizados de manera satisfactoria, y de igual forma con la técnica de IR al ver un desplazamiento en las bandas del ligante libre, podemos asegurar que se está llevando la coordinación de éste con el metal.

Bibliografía

- ¹ J. Casas, V. Moreno, A. Sánchez, J. Sordo; *Química Bioinorgánica*, Ed. Síntesis, España 2002
- ² Cohen, S, M., *New approaches for medical applications of bioinorganic chemistry*. Curr Opin. Chem. Bio., 2007, 11 (2): p. 155-20
- ³ Farrel, N., *Biomedical uses and applications of inorganic chemistry*. An overview Coord. Chem. Rev., 2002, 232: p.1-4
- ⁴ Ruiz A. L., et al *Potential cytotoxic and amoebicide activity of first row transition metal compounds with 2,9-bis-(2',5'-diazahexanyl)-1,10-phenathroline (L1)*. Dalton Trans. 2012, 41, 10164

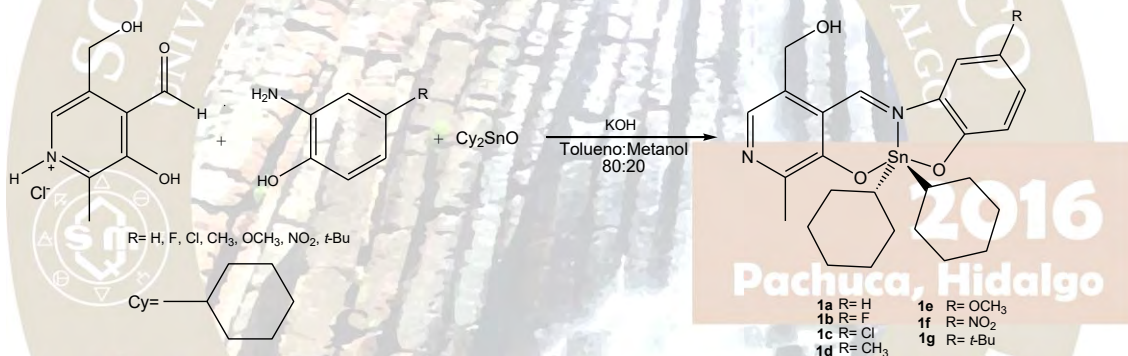
ACTIVIDAD CITOTÓXICA Y METABOLISMO *IN SILICO* DE COMPLEJOS DIORGANOESTAÑO
(IV) ESTÉRICAMENTE IMPEDIDOS DERIVADOS DE PIRIDOXAL.

José Miguel Galván Hidalgo*, Teresa Ramírez-Apan, Simón Hernández-Ortega, Elizabeth Gómez. Instituto de Química. Universidad Nacional Autónoma de México. Circuito Exterior CU. Coyoacán 04510. México, D.F. *chimeco1983@gmail.com

INTRODUCCIÓN.

Desde que se describieron las propiedades citostáticas de los organoestano, la búsqueda de antineoplásicos basados en este metal se ha impulsado notablemente,¹ sin embargo, el efecto de grupos orgánicos impedidos estéricamente alrededor del centro metálico ha sido poco explorado, en comparación a los sustituyentes *n*-butilo y fenilo.² Se han sintetizado compuestos de coordinación de diorganoestaño utilizando vitaminas pertenecientes al complejo B, en particular de piridoxal, obtenidos a partir de semicarbazidas y *o*-aminofenoles, los cuales presentan actividad antimicrobiana de amplio espectro, sin embargo, su citotoxicidad no ha sido estudiada.³⁻⁴ Adicionalmente, las estrategias de modificación molecular como el bioisosterismo sólo han sido exploradas para compuestos de di-*n*-butilestaño y piridoxamina.⁵

En el presente trabajo se describe la síntesis de siete complejos de dicalohexilestaño tipo base de Schiff sustituidos en posición quince derivados de piridoxal, los correspondientes *o*-aminofenoles tanto con sustituyentes electrodonadores como electroattractores y óxido de dicalohexilestaño (Esquema 1).



Esquema 1. Síntesis de los complejos de dicalohexilestaño (IV) derivados de piridoxal y *o*-aminofenoles sustituidos.

Los complejos presentan elevada actividad citotóxica frente a las líneas celulares humanas de cáncer U-251 (glioblastoma), K-562 (leucemia mielógena crónica), HCT-15 (colon), MCF-7 (mama dependiente de estrógenos), MDA-MB-231 (mama independiente de estrógenos) y SKLU-1 (pulmón); evaluando el efecto del reemplazo bioisotérico H-F en la actividad citotóxica. Adicionalmente, se realizó el estudio de metabolismo *in silico* considerando las isoformas de las enzimas del citocromo P-450: A12, 2C19, 2C9, 2D6 y 3A4.

DISCUSIÓN DE RESULTADOS.

Caracterización por RMN.

La caracterización mediante RMN de ¹H y ¹³C mostró las señales esperadas para todos los complejos, la RMN de ¹¹⁹Sn indica que los compuestos son pentacoordinados en CDCl₃, los complejos con sustituyentes electrodonadores presentan cambio en el número de coordinación en DMSO-*D*₆.

Caracterización por espectroscopía infrarroja y espectrometría de masas.

La espectroscopía infrarroja muestra para los complejos una señal intensa en el intervalo comprendido entre 1588-1597 cm^{-1} correspondiente a la vibración $\nu(\text{C}=\text{N})$. Por otra parte, la espectrometría de masas (FAB^+) exhibe para todos los complejos el correspondiente ión molecular indicando la presencia de compuestos monoméricos.

Estudio de difracción de rayos X de monocristal.

Para el complejo **1e** se obtuvieron cristales adecuados para su estudio por difracción de rayos-X de monocristal, observándose un compuesto pentacoordinado con geometría de pirámide de base cuadrada; donde los grupos ciclohexilo y los átomos de oxígeno de los sistemas aromáticos definen el plano basal, mientras que el nitrógeno imínico ocupa la posición apical.

Estudio de la actividad citotóxica.

El estudio de la actividad citotóxica se realizó con el siguiente panel de líneas celulares humanas de cáncer: U-251 (glioblastoma), K-562 (leucemia mielógena crónica), HCT-15 (colon), MCF-7 (mama dependiente de estrógenos), MDA-MB-231 (mama independiente de estrógenos) y SKLU-1 (pulmón) tomando como referencia el *cis*-platino.

Los valores de las CI_{50} indican que todos los compuestos poseen mayor actividad citotóxica que el estándar (*cis*-platino) siendo el compuesto **1b** en general el más potente y selectivo, en particular frente a K-562, por lo que el reemplazo bioisósterico es una estrategia adecuada para la optimización y los resultados se presentan en la tabla 1.1.

Compuesto	CI_{50} (μM) de los complejos por línea celular humana de cáncer					
	U-251	K-562	HCT-15	MCF-7	SKLU-1	MDA-MB-231
1a	0.19±0.010	0.047±0.030	0.52±0.05	0.21±0.01	0.16±0.020	0.15±0.009
1b	0.14±0.010	0.040±0.010	0.24±0.01	0.16±0.01	0.11±0.010	0.12±0.010
1c	0.24±0.010	0.087±0.008	0.55±0.01	0.25±0.01	0.19±0.010	0.11±0.010
1d	0.24±0.010	0.075±0.007	0.52±0.04	0.16±0.01	0.23±0.007	0.10±0.004
1e	0.22±0.010	0.099±0.010	0.47±0.02	0.28±0.03	0.19±0.009	0.25±0.010
1f	0.28±0.008	0.130±0.010	0.50±0.05	0.21±0.02	0.31±0.030	0.44±0.020
1g	0.19±0.010	0.080±0.002	0.63±0.01	0.17±0.03	0.21±0.010	0.35±0.020
<i>cis</i> -platino	9.09±0.80	15.20±1.400	13.83±0.70	13.03±1.30	7.13±0.200	13.03±1.30

Tabla 1.1 Estudio de la actividad citotóxica y determinación de los valores de CI_{50} (μM) para los compuestos **1a-g**.

Metabolismo *in silico*

El estudio de metabolismo *in silico* mostró que los complejos **1a-g** son potenciales inhibidores de las isoformas 2D6 y 3A4 del citocromo P-450.

MATERIALES Y MÉTODOS.

Todos los reactivos y los disolventes utilizados son productos comerciales de Aldrich Chemical Company®, y fueron utilizados como se recibieron. La síntesis del óxido de diciclohexilestano (IV) se realizó mediante el método descrito por Xianqui, et. al., al hacer reaccionar el reactivo de Grignard del clorociclohexano y cloruro de difenilestano, el producto obtenido se hizo reaccionar con ácido cloroacético

a 160°C para obtener el acetato de diorganoestaño correspondiente, el cual se hidrolizó utilizando una mezcla de hidróxido de sodio al 10% y éter etílico.⁶

La obtención de los complejos consistió en hacer reaccionar *in situ* cantidades equimolares de hidróxido de potasio, el correspondiente *o*-aminofenol sustituido, clorhidrato de piridoxal y óxido de dicalohexilestaño calentando a reflujo la mezcla de reacción utilizando una mezcla de tolueno:metanol (80:20) como disolvente, el cual se eliminó por destilación a presión reducida obteniendo compuestos sólidos amorfos cuyo color varía entre rojo y violeta con rendimientos entre 83-96%. Los espectros de Resonancia Magnética Nuclear (RMN) de ¹H, ¹³C y ¹¹⁹Sn se obtuvieron en un espectrómetro BRUKER ADVANCED de 300 MHz utilizando CDCl₃ ó DMSO-*d*₆ como disolventes. Los espectros de masas se determinaron en un aparato JEOL-JMS-X103 doble sector de geometría inversa usando la técnica de bombardeo de átomos acelerados (FAB⁺) utilizando como matriz alcohol *p*-nitrobenzílico. Los espectros de IR se determinaron en un aparato BRUKER TENSOR 27 empleando la técnica de pastilla (CsI). El estudio de difracción de rayos-X de monocristal se realizó en un difractómetro BRUKER SMART APEX CCD con una longitud de onda $\lambda_{(Mo-K\alpha)}=0.71073$ Å (monocromador de grafito), a T=293 K. La estructura se resolvió por métodos directos y los átomos diferentes al hidrógeno se refinaron anisotrópicamente usando la técnica full-matrix, least-squares; la estructura y el refinamiento se desarrolló utilizando el programa computacional SHELXTL v 6.10. La actividad citotóxica de los complejos se determinó mediante el ensayo de sulforrodamina B, como se ha descrito previamente en la literatura en las siguientes líneas celulares humanas de cáncer: U-251(glioblastoma), K-562 (leucemia mielógena crónica), HCT-15 (colon), MCF-7 (mama dependiente de estrógenos), MDA-MB-231 (mama independiente de estrógenos) y SKLU-1 (pulmón) y los resultados se expresan en concentración inhibitoria (CI₅₀).⁵ Finalmente, se realizó el estudio de metabolismo *in silico* considerando las isoformas de las enzimas del citocromo P-450: A12, 2C19, 2C9, 2D6 y 3A4, utilizando el programa Marvin 6.0.⁷

CONCLUSIONES.

Se sintetizaron siete complejos de dicalohexilestaño, los cuales presentan elevada actividad citotóxica frente a las líneas celulares humanas de cáncer U-251, K-562, HCT-15, MCF-7, MDA-MB-231 y SKLU-1. El reemplazo bioisostérico H-F es una estrategia favorable para la optimización de los complejos. Adicionalmente, los complejos mostraron mayor potencia hacia MDA-MB-231 en comparación hacia MCF-7, lo que sugiere la posible implicación del receptor de estrógenos en el mecanismo de acción. Finalmente, el estudio del metabolismo *in silico* mostró que los complejos presentarían potenciales interacciones farmacológicas con fármacos antidepresivos, antipsicóticos, antiarrítmicos y antagonistas de los receptores β -adrenérgicos.

REFERENCIAS.

1. Omae, I. *Applications of Organometallics Compounds*; John Wiley & Sons: Chichester, 1987; pp 199-211.
2. Hadjikakou, S.K.; Hadjiliadis, N. *Coord. Chem. Rev.* **2009**, 253, 235-249.
3. Casas, J.S.; Castiñeiras, A.; Condori, F.; Couce, M.D.; Russo, U.; Sánchez, A.; Seoane, R.; Sordó, J.; Varela, J.M. *Polyhedron*. **2003**, 22, 53-65.
4. Sonika, A.; Malhotra, N.; Malhotra, R. *Phosphorus, Sulfur and Silicon and the related elements*. **2012**, 187, 1510-1520.
5. Galván-Hidalgo, J.M.; Gómez, E.; Ramírez-Apan, T.; Nieto-Camacho, A.; Hernández-Ortega, S. *Med. Chem. Res.* **2015**, 24, 3621-3631.
6. Xianqi, K.; Grindley, T.B.; Bakshi, P.K.; Cameron, T.S. *Organometallics*, **1993**, 12, 4881-4886.
7. www.eadmet.com

ESTUDIO DE LA REACTIVIDAD DE COMPUESTOS MIXTOS DE COBRE(II) CASIOPEÍNAS® FRENTE A ESPECIES REDUCTORAS Y SU PARTICIPACIÓN EN LA GENERACIÓN DE ESPECIES REACTIVAS DE OXÍGENO.

Alonso-Saenz Ana Luisa, Ruiz-Azuara Lena.

Laboratorio de Química Inorgánica Medicinal, Departamento de Química Inorgánica y Nuclear, L-210, Edificio B. Facultad de Química, Ciudad Universitaria UNAM.

Analualonsa@gmail.com

La generación de especies reactivas de oxígeno y la disminución de glutatión intracelular que presenta la administración de casiopeínas® en modelos *in vivo* e *in vitro*, sugiere que las casiopeínas® son reducidas con glutatión y participan en una reacción tipo Fenton para generar •OH. Para comprobar esta reacción, se estudió mediante espectroscopia electrónica de absorción la reactividad de diez casiopeínas® con cisteína y glutatión, utilizando 4-nitrofenol como atrapador de •OH.

Estudio de la reactividad de compuestos mixtos de cobre(II) casiopeínas® frente a especies reductoras y su participación en la generación de especies reactivas de oxígeno.

Alonso-Saenz Ana Luisa, Ruiz-Azuara Lena.

Laboratorio de Química Inorgánica Medicinal, Departamento de Química Inorgánica y Nuclear, L-210, Edificio B. Facultad de Química, Ciudad Universitaria UNAM.

Analualonsa@gmail.com

Introducción.

Las casiopeínas® son una familia de más de cien compuestos de coordinación mixtos de cobre (II) que involucran en su estructura ligantes bidentados con átomos donadores de nitrógeno y oxígeno. El resultado de diferentes estudios *in vitro* e *in vivo* ha demostrado que las casiopeínas® poseen actividades antiproliferativa¹, citotóxica, genotóxica² y antitumoral^{3,4,5}.

Evidencias experimentales sugieren que las casiopeínas® pueden inhibir la proliferación celular y provocar muerte por apoptosis, sin embargo no se cuenta con la descripción total a nivel molecular del mecanismo de acción.

Un estudio realizado en células H157 y células A549 (ambas líneas celulares pertenecen a cáncer de pulmón) mostró que la casiopeína® utiliza al glutatión (GSH) como fuente de electrones para catalizar la reacción de Fenton. La presencia de la casiopeína® produjo un exceso de especies reactivas de oxígeno (ERO) en la mitocondria⁶.

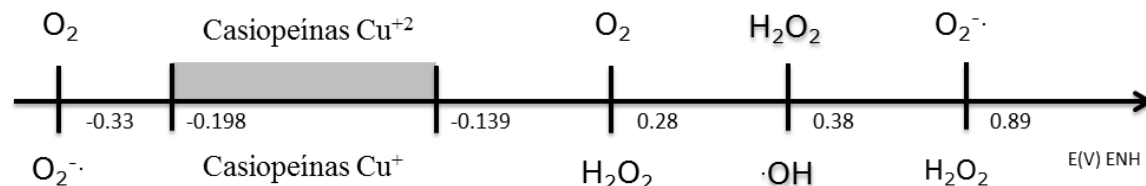


Diagrama 1.- Diagrama de potenciales óxido-reducción entre las casiopeínas® y los tioles reductores.

Tabla 1.- Casiopeínas® de Trabajo.

Abreviatura	Clave de la Casiopeína	Fórmula molecular.
fengly	VII-gly	[Cu(1,10-fen)(gly)]NO ₃
fenacac	III-Ba	[Cu(1,10-fen)(acac)]NO ₃
22bpygly	IX-gly	[Cu(2,2'-bpy)(gly)]NO ₃
22bpyacac	III-Da	[Cu(2,2'-bpy)(acac)]NO ₃
47dmfenacac	III-Ea	[Cu(4,7-dm-1,10-fen)(acac)]NO ₃
56dmfengly	VI-gly	[Cu(5,6-dm-1,10-fen)(gly)]NO ₃
56dmfenacac	III La	[Cu(5,6-dm-1,10-fen)(acac)]NO ₃
tmfengly	VIII-gly	[Cu(3,4,7,8-tm-1,10-fen)(gly)]NO ₃
tmfenacac	III Ma	[Cu(3,4,7,8-tm-1,10-fen)(acac)]NO ₃
44dmbpygly	IV-gly	[Cu(4,4'-dm-2,2'-bpy)(gly)]NO ₃

Es fundamental determinar la reacción que puede llevarse a cabo entre las casiopeínas® (tabla 1) y especies reductoras como cisteína (cys) y GSH que se encargan de la protección celular, para determinar si su actividad se debe directamente a la generación de ERO o a un daño colateral que permite la liberación de estas especies altamente reactivas y poder contribuir con datos químicos en el esclarecimiento del mecanismo de acción.

Metodología.

Se realizó una titulación espectrofotométrica en presencia de O₂ con una concentración 2mM de las casiopeína® con diferentes alícuotas de reductor con concentraciones hasta 4.0 mM, además se realizó el método de las variaciones continuas⁷ partiendo de disoluciones 3mM de casiopeínas® y de los reductores, las cuales fueron burbujeadas con N₂, las mezclas de reacción se realizaron bajo atmósfera de N₂. Todas las disoluciones se realizaron en un volumen de 5mL utilizando amortiguador MOPS o HEPES con un pH de 7.4, a 25°C. La hidroxilación de 4-nitrofenol⁸ se realizó con disoluciones acuosas de casiopeína® 0.01 M, reductor (de acuerdo a lo obtenido en el método de las variaciones continuas), 4-nitrofenol 0.005 M, H₂O₂ 0.005 M. Todas las disoluciones se burbujearon por 15 minutos con N₂. Después de 30 min la mezcla de reacción se detuvo con HCl 1M. La concentración de 4-nitrocatecol se obtuvo con la absorbancia obtenida en 507 nm ($\epsilon = 1.13 \times 10^4 \text{ L Mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$).

Resultados y discusión.

Los espectros electrónicos de absorción (figura 1) en el ultravioleta visible para las casiopeínas® con glutatión enlistadas en la tabla 2 muestran la disminución de la banda asociada a las transiciones *d-d* en la región de 600nm en función de la concentración de GSH agregado por efecto de la reducción del centro metálico, mientras que alrededor de 450 nm la forma de la señal se modifica por la formación de un hombro que pertenece a las transferencias de carga de Cu(I) → fenantrolina (d-π)^{9,10} del cobre (I) formado, además de la formación de un punto isobéptico¹¹ indica que la estequiometría de la reacción de reducción entre las casiopeínas® y el GSH se mantiene sin cambios durante la reacción química y que no se producen reacciones secundarias durante el intervalo de tiempo considerado.

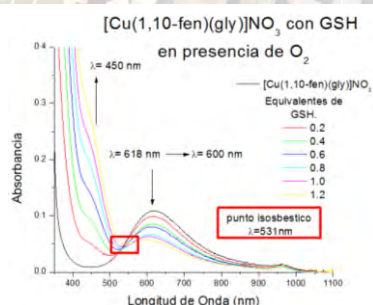


Figura 1.- Espectro de absorción ultravioleta visible de la reacción entre la casiopeína® fengly con GSH.

Tabla 2.- Principales bandas en el espectro de absorción ultravioleta visible para las casiopeínas® en presencia de GSH.

Casiopeína®	$\lambda_{d-d \text{ max}}$ (nm)	$\lambda_{d-\pi \text{ max}}$ (nm)	^a Equivalentes de GSH	λ_{d-d} punto isobéptico (nm)
fengly	618	400 a 450	1.2	531
fenacac	608	400 a 450	0.6	554
bpygly	608	400 a 450	0.6	568
bpyacac	606	400 a 450	1	572
44dmbpygly	608	400 a 450	0.8	536

^a Número de equivalentes que intervienen en la formación del punto isobéptico.

Reacción de adición a las casiopeínas® con cisteína y glutatión reducido.

Los espectros de absorción en el ultravioleta visible para las diez casiopéínas[®] en presencia de cys y para las casiopéínas[®] con **47dmfenacac**, **56dmfengly**, **56dmfenacac**, **tmfengly** y **tmfenacac** en presencia de GSH, fueron totalmente diferentes (figura 2). Todas las reacciones presentan la formación de una nueva banda en un intervalo de 392 a 450 nm, la cual es asociada a la transferencia de carga $\square\square(S) \rightarrow x^2-y^2(Cu^{+2})$ y $\square\square(S) \rightarrow Cu^{+2(10,12,13)}$, además de una coloración amarilla¹² atribuible al enlace de coordinación $\square\square(S) \rightarrow x^2-y^2(Cu^{+2})$, al mismo tiempo en la región de 600 nm la absorbancia incremento y se desplazó de su longitud original por efecto de la adición del átomo de azufre a la esfera de coordinación. Los resultados revelan que la reacción de reducción entre las casiopéínas[®] y cys no es inmediata¹⁴, debido a la lentitud de la transferencia electrónica se puede seguir el mecanismo de la reducción, el cual muestra que la primera reacción para la reducción del centro metálico de las casiopéínas[®] es la coordinación del átomo de azufre de la cys o GSH, el cual se adiciona en la posición apical, formando una nueva especie de cobre(II) $[Cu(II)_{cas-S-cys}]$ o $[Cu(II)_{cas-S-GSH}]$ (figura 3).

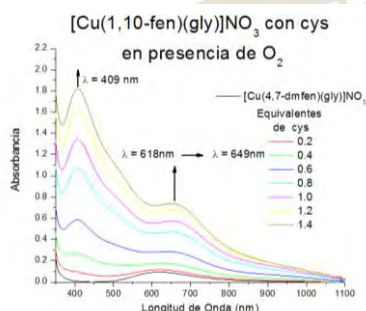
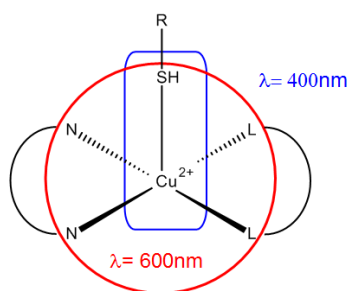


Figura 2.- Espectro de absorción ultravioleta visible de la reacción entre la casiopéína[®] fengly con GSH.



N, N = fenantrolina o biperidina sustituidas
L, L = glicinato o acetilacetato.
R = cisteína o glutatión.

Figura 3.- Especie $[Cu(II)_{cas-S-R}]$ propuesta.

Mediante el método de las variaciones continuas se determinó que el número de equivalentes necesario para reducir a las casiopéínas[®] con cisteína es 2.3 para todas las casiopéínas[®] excepto para **56dmfengly** y **56dmfenacac**, mientras que para la reducción con GSH es necesario 2.3 equivalentes para **56dmfenacac**, **tmfengly** y **tmfenacac**, mientras que para el resto es necesario 4 equivalentes.

Las concentraciones de 4-nitrocatecol obtenido al hacer reaccionar las casiopéínas[®] con los tioles cisteína y glutatión se presenta en la figura 4, los resultados para la casiopéína[®] que contiene **tmfengly** no pudieron ser obtenidos por problemas de solubilidad del compuesto en las concentraciones de trabajo. Las casiopéínas[®] que no generaron radicales bajo estas condiciones de trabajo con ninguno de los tioles son **56dmfengly** y **tmfenacac**, mientras que **44dmfengly** y **44dmfenacac** no generaron radicales con cisteína y **56dmfenacac** con glutatión. Las casiopéínas[®] que sí generan radicales con ambos tioles son **bpygly**, **bpyacac**, **fengly**, **fenacac**, **47dmfengly**, **47dmfenacac**.

Se puede ver en la figura 4 que las casiopéínas[®] **bpygly**, **bpyacac**, **fengly**, **fenacac** y **44dmfengly** son las que presentan

2016
Pachuca, Hidalgo

una mayor concentración de radical formado, es importante mencionar que éstas en presencia de glutatión tuvieron una reducción inmediata, lo cual nos hace pensar que la formación del intermediario y la transferencia electrónica es mucho más rápida que las demás **casiopéinas**[®], o al menos no es mayor a 30 minutos el proceso de reducción. Es importante mencionar que aunque las **casiopéinas**[®] que contenían **56dmfengly**, presentaban un polímero de valencia mixta, no formaron radicales, es probable que el sitio en donde se lleva a cabo la transferencia electrónica esté tan impedido por los ligantes de las **casiopéinas**[®] y los tioles que el H₂O₂ no llegó al sitio activo para que se diera la transferencia electrónica.

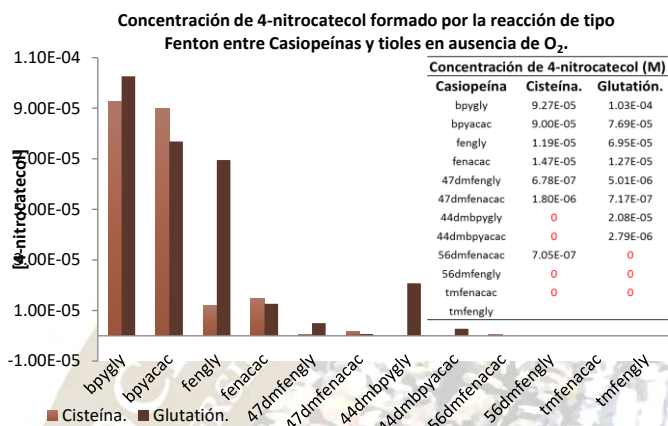


Figura 4.- Concentración de 4-nitrocatecol formado por la reacción de tipo Fenton entre Casiopéinas y tioles en ausencia de O₂.

Conclusiones.

- Se prepararon e identificaron diez **Casiopéinas**[®]
- Cinco **Casiopéinas**[®] presentan la reducción inmediata con glutatión.
- Los tioles cisteína y glutatión promueven la reducción del cobre(II) de las **Casiopéinas**[®] a cobre(I) en dos etapas.
- Se propone la formación de especies [Cu(II)-S-R].
- Las especies [Cu(II)-S-R] están implicadas en la primer etapa de reducción.
- Se determinaron las especies formadas en el mecanismo de reducción de las **Casiopéinas**[®].
- Dado que la reacción de reducción no sólo depende del potencial, sino también de la cinética de reducción, sólo algunas **Casiopéinas**[®] generan •OH en presencia de H₂O₂.
- La generación de radicales no sólo depende del potencial redox de las **Casiopéinas**[®], depende también del mecanismo de reducción y de la velocidad de transferencia electrónica.

Apoyos y Agradecimientos.

Se agradece a los apoyos **PAIP 5000-9047**, **PAPIIT**, **UNAM IN218013** y **CONACyT 179119** por el financiamiento de este proyecto, así como también a **CONACyT** por la beca **No. 293838** otorgada durante el periodo **08/2013 a 01/2014** para la realización de los estudios de posgrado.

Referencias.

1. Gracia M. I., Ruiz R. L., Gómez R. C., Tinoco M. M., Márquez Q. A., Romero L. L., Marín H. Á., Macías R. L., Bravo G. M. E.. Knigh't's Move in the Periodic Table, From Copper to Platinum, Novel Antitumor Mixed Chelate Copper Compounds, Casiopéinas, Evaluated by an in vitro Human and Murine Cancer Cell Line Panel. *Met Drugs*. 2001;8:19–28.

2. Serment G. J., Cano S. P., Reyes P.E., Velazquez G. F., Bravo G. M. E. Genotoxicity of the copper antineoplastic coordination complexes casiopeínas. *Toxicol Vitr* [Internet]. Elsevier Ltd; 2011;25(7):1376–84. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.tiv.2011.05.008>
3. Trejo S. C., Palencia G., Zuñiga S., Rodríguez R. A., Osorio R. L., Sanchez T. L., Gracia M. I., Marquez R. L., Sánchez A., Moreno G. M E, Cruz A., Bravo G. M.E., Ruiz R.L., 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(6):563–74.
4. Carvallo C. F., Trejo S. C., Gómez R. C., Rodríguez A. E., Macías R. L., Cortés B.E., Cedillo P. C., Gracia M. I., Ruiz A. L., Madrid M. V. Casiopeina III-ia induces apoptosis in HCT-15 cells. *Biometals*. 2008;21:17–28.
5. Ruiz R. L., Gracia M. I., De la Rosa M. .E., Sumano H., Gómez C., Arenas F., Gómez E., Pimentel E. Cytostatic, mutagenic, antineoplastic activities and preliminar toxicity of copper (II) new drugs: Casiopeinas I, II, III. *J Inorg Biochem*. 1993;51:406.
6. Kachadourian R, Brechbuhl H.M, Ruiz A. L., Gracia M. I., Day B. J. Casiopeína IIgly-induced oxidative stress and mitochondrial dysfunction in human lung cancer A549 and H157 cells. *Toxicology*. 2010;268(3):176–83.
7. Ayres G.H. *Análisis químico cuantitativo*. 2a ed. México: Editorial Harla; 1970.
8. Florence T.M. The production of hydroxyl radical from the reaction between hydrogen peroxide and NADH. *J Inorg Biochem*. 1986;28(1):33–7.
9. Goldstein S., Czapski G., Mechanisms of the Dismutation of Superoxide Catalyzed by the Copper(II) Phenanthroline Complex and of the Oxidation of the Copper(I) Phenanthroline Complex by Oxygen in Aqueous Solution. *J Am Chem Soc*. 1983;105(25):7276–80.
10. Lever ABP. *Inorganic Electronic Spectroscopy*. Elsevier, editor. 1985.
11. Gold V. *Compendium of Chemical Terminology*. International Union of Pure and Applied Chemistry. 2014. 1670 p.
12. Dorian C., De Marco C., Silvestro D., The Copper Catalyzed Oxidation of Cysteine to Cystine. *Arch Biochem Biophys*. 1969;354–61.
13. Downes J.M., Whelan B.B.J., Biological Analogues. Spectroscopic Characteristics of Mercapto- and Disulfide-Copper(II) Coordination in Relation to Type I Proteins. *Inorg Nucl Chem Lett*. 1981;20:1081–6.
14. Winterbourn CC. *Oxidative Stress and Redox Regulation*. U.Jakob DR, editor. Dordrecht, Alemania: Springer; 2013. 493 p.

QUÍMICA DE ALIMENTOS (QALI)

EFFECTO DEL DETERIORO DE CHÍA (*SALVIA HISPANICA L.*) SOBRE SU CALIDAD NUTRIMENTAL

Martínez-Manrique Enrique. Jiménez-Vera Verónica. Unidad de Investigación Multidisciplinaria, Laboratorio de Bioquímica y Fisiología de Granos Laboratorio 8. FES-Cuautitlán, C-4, UNAM. Km 2.5 Carretera Cuautitlán-Teoloyucan 54700, Cuautitlán Izcalli, México. Teléfono 56231999 ext. 39428. e-mail: tallerdecereales.fesc@yahoo.com.mx.

RESUMEN

Se dice que el grano de chía puede durar almacenado por años, sin perder su calidad agronómica, pero no se sabe si pudiera disminuir su calidad nutrimental. En este trabajo se evaluó el efecto de un almacenamiento inadecuado de la chía sobre su calidad nutrimental. Se emplearon semillas con diferentes días de almacenamiento a condiciones inadecuadas. Se evaluó el porcentaje de germinación y la conductividad del agua de remojo de la chía; su composición química, contenido de factores antinutrimientales, triptófano y digestibilidad *in vitro*. Los resultados mostraron que el almacenamiento inadecuado sí tuvo un efecto negativo en la calidad nutrimental de la chía.

INTRODUCCIÓN.

El grano de chía es posiblemente junto al maíz, uno de los granos más antiguos en México. Los primeros en utilizarlo fueron los Aztecas ellos lo usaban en distintos alimentos preparados y medicamentos. También era alimento para los guerreros y fuente de energía para largas travesías. Actualmente se sabe que la chía es un grano con alta calidad nutrimental, debido a su alto contenido de proteína, fibra y lípidos (Fernández, 2010). Por otra parte, es importante mencionar que actualmente, se guarda el grano para comercializarlo o consumirlo durante el año y es importante protegerlo de la humedad y la temperatura; por ello es recomendable almacenar el grano en humedades relativas de 65% o menos y temperatura por debajo de los 25° C (El globo, 2010). Lamentablemente aun conociendo esta información, generalmente los agricultores, por falta de recursos, no almacenan este grano adecuadamente y bajo estas condiciones se ha probado que los granos disminuyen su calidad nutrimental, como es el caso del frijol (Munguía, 2010) o el amaranto (Salazar *et al.*, 2013). Es por eso que, con base en la información antes expuesta, se propone estudiar si un almacenamiento inadecuado de la chía puede provocar pérdidas de su calidad nutrimental, porque esto no se ha estudiado en este grano.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

Los resultados obtenidos en las pruebas de germinación muestran que, ésta disminuye conforme pasa el tiempo de almacenamiento, llegando a perderse prácticamente a los 56 días (Tabla 1). Estos resultados indican que las condiciones de almacenamiento están provocando daños en la semilla, que afectan su germinación, y una hipótesis para explicarlo sería que las membranas celulares sufran daños, como se ha observado en otras semillas, reflejado en un aumento de su conductividad (Martínez-Manrique y Cadena, 2012 y Pérez, 2013). Pero la conductividad en el agua de remojo de las semillas de chía no aumentó con respecto al control (Tabla 1). Por lo tanto, para explicar esto se proponen dos cosas: que realmente no se dañe la membrana celular por el almacenamiento inadecuado, o que los iones liberados no pueden ser detectados, porque las semillas de chía al tener contacto con agua forman un mucilago que pudiera atrapar los iones.

Tabla 1. Efecto del mal almacenamiento sobre la germinación y pérdida de electrolitos de las semillas de chía con diferente grado de deterioro.

MUESTRA	GERMINACIÓN (%)	CONDUCTIVIDAD (micro-siemens)
Control	100 ^a	217.3±8.02 ^a
9 días	92.3±0.42 ^{ab}	153.3±11.5 ^b
18 días	79.28±0.07 ^{bc}	149.6±3.5 ^b
27 días	69.3±1.83 ^c	171±9.5 ^b
36 días	23±2.33 ^d	216.6±9.3 ^a
45 días	23.66±1.41 ^c	234±9.6 ^a
56 días	cero ^f	249.6±10.4 ^a

*Diferentes letras entre filas indican diferencia estadísticamente significativa ($P \leq 0.05$)

Los resultados del Análisis Químico Proximal (tabla 2) muestran una disminución en el porcentaje de proteínas y grasa que fueron estadísticamente diferentes al control ($P \leq 0.05$) conforme pasa el tiempo de deterioro. Ésta pérdida pudiera deberse a la degradación de aminoácidos y la peroxidación de las grasas, por una posible generación de estrés oxidativo (Martínez-Manrique y Cadena, 2012 y Pérez, 2013) sobre todo en los tiempos de almacenamiento más prolongados 45 y 56 días. Mientras que en el contenido de cenizas y fibra no hubo diferencias con el control. La humedad fue aumentando y eso es lo que se presume activa el metabolismo de la semilla de manera incompleta y provoca los cambios que afectan la semilla (Martínez-Manrique *et al.*, 2011).

Tabla 2. Análisis químico proximal de las semillas de chía con diferente grado de deterioro.

Muestra	Humedad (%)	Proteína (%)	Grasa (%)	Ceniza (%)	Fibra (%)	CHO'S (%)
Control	6.1±0.11 ^a	18.8±0.5 ^a	31.89±0.76 ^a	3.81±0.09 ^a	38.28±0.66 ^a	1.12 ^a
9 días	7.29±0.25 ^b	16.26±0.51 ^{ab}	33.73±0.97 ^a	4.42±0.05 ^a	35.06±0.22 ^a	3.24 ^b
18 días	7.33±0.04 ^{bc}	16.25±0.47 ^{ab}	29.33±0.45 ^{ab}	4.33±0.02 ^a	35.41±0.31 ^a	7.35 ^c
27 días	8.57±0.17 ^c	16.46±0.03 ^{ab}	22.58±0.38 ^b	4.23±0.02 ^a	36.61±0.28 ^a	11.55 ^d
36 días	8.14±0.05 ^c	15.68±0.02 ^b	22.63±0.27 ^b	4.39±0.04 ^a	34.85±0.1 ^a	14.31 ^e
45 días	8.22±0.07 ^c	13.95±0.07 ^{bc}	20.8±0.28 ^b	4.5±0.03 ^b	35.36±0.24 ^a	17.17 ^f
56 días	8.14±0.04 ^c	12.16±0.05 ^c	17.19±0.32 ^c	4.31±0.03 ^a	35.4±0.44 ^a	22.8 ^g

*Diferentes letras entre filas indican diferencia estadísticamente significativa ($P \leq 0.05$)

Los resultados del contenido de triptófano (tabla 3) muestran que disminuyó significativamente hasta los 36 días y después

Tabla 3. Digestibilidad *in vitro* y contenido de triptófano de semillas de chía con diferente grado de deterioro

Muestra	Triptófano (g Try/100g proteína)	Digestibilidad (%)
Control	1.17 ± 0.09 ^a	82.48 ± 0.47 ^a
9 días	0.95±0.014 ^b	82.61±0.8 ^a

18 días	0.79±0.11 ^c	82.54±0.34 ^a
27 días	0.67±0.04 ^d	83.52±0.45 ^a
36 días	0.72±0.034 ^{cd}	80.5±1.37 ^{ab}
45 días	0.95±0.82 ^b	70.05±0.56 ^b
56 días	0.94±0.03 ^b	35.24±1.62 ^c

*Diferentes letras entre columnas indican diferencia estadísticamente significativa ($P \leq 0.05$)

se mantuvo constante a los 45 y 56 días, estos resultados nos sugieren la disminución de la proteína por la pérdida y degradación de los aminoácidos. La digestibilidad se mantuvo sin cambios estadísticamente significativos ($P \leq 0.05$) hasta los 36 días de deterioro, pero a los 45 y 56 días hubo una disminución drástica. Esto podría deberse a una menor disponibilidad de las proteína presentes en la chía debido a modificaciones químicas de los aminoácidos.

Tabla 4. Contenido de factores anti-nutrimientales de semillas de chía con diferente grado de

Muestra	Taninos (%Ac. tánico)	Ácido Fítico (%)	Inhibidores de Tripsina (UTI/mg muestra)
Control	0.40±0.001 ^a	0.18±0.002 ^a	1.31±0.01 ^a
9 días	0.37±0.001 ^a	1.27±0.014 ^b	1.32±0.09 ^a
18 días	0.51±0.002 ^b	1.25±0.007 ^b	1.23±0.05 ^a
27 días	0.36±0.01 ^{ad}	1.27±0.02 ^b	1.04±0.07 ^b
36 días	0.26±0.02 ^c	1.27±0.028 ^b	1.36±0.05 ^a
45 días	0.33±0.012 ^d	1.28±0.02 ^b	1.3±0.03 ^a
56 días	0.27±0.01 ^c	1.28±0.014 ^b	1.12±0.06 ^{ab}

*Diferentes letras entre filas indican diferencia estadísticamente significativa ($P \leq 0.05$)

Los resultados del contenido de taninos (tabla 4) mostraron que hubo una disminución estadísticamente significativa ($P \leq 0.05$) con respecto al control, provocado por el almacenamiento inadecuado; mientras que el ácido fítico aumentó con respecto al control, pero se mantuvo constante durante todo el tiempo de deterioro. En cuanto a los inhibidores de tripsina los valores se mantuvieron constantes con respecto al control. Por lo tanto, se puede decir que las condiciones de almacenamiento no afectaron el contenido de taninos e inhibidores de tripsina pero sí el ácido fítico, aunque los valores obtenidos de éste último compuesto no son tóxicos y permiten el consumo de este grano (Valle y Lucas, 2000).

MATERIALES Y MÉTODOS

Se empleó Chía de la especie *Salvia hispanica L.*, obtenida en el Estado de Puebla cosecha 2015. Para propiciar el deterioro acelerado de la chía se usaron condiciones extremas de humedad y temperatura (Martínez-Manrique *et al.*, 2011), por eso la semilla se colocó en almacenamiento acelerado con una humedad de 75% en cajas cerradas herméticamente a una temperatura de 40° C por diferentes periodos de tiempo: 9, 18, 27, 36, 45 y 56 días, al concluir dicho almacenamiento las muestras se refrigeraron hasta su uso (Salazar *et al.*, 2013). A las muestras se les realizó una prueba de germinación y conductividad eléctrica (Martínez-Manrique y Cadena, 2012). Por otra parte las muestras se secaron y molieron en un molino de cuchillas con una malla #40 USA para obtener una harina integral. A las harinas de los diferentes días de deterioro se les realizó un Análisis Químico Proximal (AOAC, 2002). También se evaluó el contenido de factores antinutrimientales: Ácido Fítico, Taninos, e Inhibidores de Tripsina (Salazar *et al.*, 2013). Por último se determinó el contenido de Triptófano y su Digestibilidad *in vitro* (Salazar *et al.*, 2013).

CONCLUSIONES

El deterioro de semillas de chíá sí afectó de manera importante el crecimiento de sus germinados, y su contenido de proteínas y grasas disminuyó considerablemente, así como su contenido de triptófano y su digestibilidad. Aunque los factores anti-nutrimientales taninos e inhibidores de tripsina no fueron afectados por el mal almacenamiento, el ácido fítico sí aumentó. Por lo tanto, se puede concluir que el deterioro de las semillas de chíá sí afectó su calidad nutrimental.

AGRADECIMIENTOS

Trabajo realizado con el apoyo del proyecto PIAPI-1606, de la FES-Cuautitlán, UNAM.

BIBLIOGRAFÍA

- ✓ AOAC. (2002). Official Methods of Analysis. 16^a edition. Ed. Association of Official Analytical Chemists, International Gaithersburg, E.U.A.
- ✓ Cadena, C. J. L. (2007). Relación entre el deterioro de frijol (*Phaseolus vulgaris L.*) provocado por un almacenamiento inadecuado y la generación de estrés oxidativo. Tesis de Licenciatura. Ingeniería en Alimentos, FESC, UNAM
- ✓ El globo. (2010). Compañía molinera el globo. Almacenaje y conservación de granos. Fecha de consulta: mayo 2016. Disponible en: <http://myslide.es/documents/almacenamiento-de-granos-55c0948f06827.html>
- ✓ Fernández Mosquera M. (2010). Semilla de chíá. Fecha de consulta: 6 de Octubre de 2015. Disponible en: <http://www.semillasdechia.com/propiedades.html>
- ✓ Martínez-Manrique Enrique, Carmen Jacinto-Hernández, Ramón Garza-García, Albino Campos, Ernesto Moreno and Irma Bernal-Lugo. (2011). Enzymatic changes in pectic polysaccharides related to the beneficial effect of soaking on bean cooking time. Journal of the Science of Food and Agriculture. 91(13):2394-2398.
- ✓ Martínez-Manrique, E. y Cadena J. L. (2012). Estrés oxidativo y deterioro del frijol (*Phaseolus vulgaris L.*). Estudio de la relación entre deterioro de frijol provocado por un mal almacenamiento y generación de estrés oxidativo. Editorial Académica Española, ISBN: 978-3-8484-7111-9.
- ✓ Munguía P. M. (2010). Influencia del deterioro del frijol (*Phaseolus vulgaris L.*) provocado por un mal almacenamiento sobre su calidad nutrimental. Tesis de Licenciatura. Ingeniería en Alimentos, FES-Cuautitlán, U.N.A.M.
- ✓ Pérez Zarate Frida Edme (2013). Importancia del estrés oxidativo en el deterioro del amaranto provocado por un almacenamiento inadecuado. Tesis de Licenciatura. Ingeniería en Alimentos. FES Cuautitlán, UNAM.
- ✓ Salazar P. J. Ch., Jiménez-Vera V., Martínez-Manrique E. (2013). Influencia del deterioro de amaranto (*Amaranthus hypochondriacus*) provocado por un almacenamiento inadecuado. XV Congreso Nacional de Ciencia y Tecnología de Alimentos. 23 y 24 de mayo de 2013, Colima, Colima, México.
- ✓ Valle Vega, P. y Lucas Florentino, B. (2000). Toxicología de Alimentos. Instituto Nacional de Salud Pública. Centro Nacional de Salud Ambiental. México.

DETERMINACIÓN DE PARÁMETROS DE CALIDAD Y COMPUESTOS BIOACTIVOS EN VARIEDADES DE FRESA MEXICANA

Minutti-López Sierra, Patricia¹; Meza-Márquez, Ofelia Gabriela ^{1*}; Gallardo-Velázquez, Tzayhrí
Gudalupe²

^{1,1*} Depto. de Ingeniería Bioquímica. Instituto Politécnico Nacional, Escuela Nacional de Ciencias Biológicas-Zacatenco. Av. Luis Enrique Erro S/N, Unidad Profesional Adolfo López Mateos, Zacatenco, Delegación Gustavo A. Madero. C.P. 07738. Ciudad de México, D.F. ² Departamento de Biofísica. Instituto Politécnico Nacional, Escuela Nacional de Ciencias Biológicas-Santo Tomás. Prolongación de Carpio y Plan de Ayala S/N. Santo Tomas. Delegación Miguel Hidalgo. C.P.11340. Ciudad de México, D.F. (omezam@ipn.mx)

La fresa es una de las frutas más populares, cultivadas y consumidas en todo el mundo. En los últimos años, se ha incrementado el interés en los compuestos bioactivos de esta fruta debido a sus propiedades benéficas para la salud por lo que el objetivo de este trabajo fue determinar parámetros de calidad (sólidos solubles totales, acidez total, azúcares reductores y pH) y compuestos bioactivos (ácido ascórbico, fenoles totales, antocianinas, flavonoides y actividad antioxidante) en variedades de fresa cultivadas en México.

Introducción

La fresa es una de las frutas más populares y de las más cultivadas y consumidas en todo el mundo. Es una buena fuente de compuestos bioactivos y vitamina C. Entre los compuestos bioactivos, los compuestos fenólicos son de los principales grupos de fitoquímicos presentes en el fruto e influyen de forma importante en su calidad y en su valor nutrimental (Espín y Tomas-Barberan, 2001). Se ha descubierto que las antocianinas que contiene desempeñan una actividad neuroprotectora (Zheng et al., 2007) y que otros compuestos están relacionados con propiedades quimiopreventivas (Aaby et al., 2007). Debido a lo anterior y a que la fresa representa un cultivo de interés económico en México (Financiera Nacional de Desarrollo Agropecuario, Rural, Forestal y Pesquero, 2015), el objetivo de este trabajo fue determinar parámetros de calidad y compuestos bioactivos en variedades de fresa mexicana.

Objetivos

Determinar parámetros de calidad (contenido de sólidos solubles, acidez total, azúcares reductores y pH) y compuestos bioactivos (ácido ascórbico, fenoles totales, antocianinas, flavonoides y actividad antioxidante) en variedades de fresa mexicana.

Materiales y Métodos

Materia prima

Se adquirieron 10 variedades de fresa en diferentes estados de madurez cultivadas en México. Las muestras fueron proporcionadas por el Consejo Nacional de la Fresa (CONAFRESA) localizado en Zamora, Michoacán, México.

Las variedades de fresa adquiridas fueron las siguientes: Albión, Camino Real, Celin, Dorado, Dulce Ana, Festival, Fortuna, Osceola, San Andreas y Spartan.

La fresa se lavó con agua corriente y se dejó secar expuesta al aire. Posteriormente, cada variedad se clasificó en diferentes colores correspondientes a sus diferentes estados de madurez de acuerdo con la escala establecida por la Norma Oficial Mexicana NMX-FF-062-SCFI-2002.

Reactivos

-1,1-difenil-2-picrilhidracil (DPPH)- (SIGMA-ALDRICH®)

-2,6 diclorofenol indofenol- (SIGMA-ALDRICH®)

- Ácido 2,2'-azino-bis(3-ethylbenzotiazolina-6-sulfónico) (ABTS) - (SIGMA-ALDRICH®)
- Ácido 3,5 -dinitrosalicílico (DNS)-(SIGMA-ALDRICH®)
- Ácido carboxílico 6-hidroxi-2,5,7,8-tetrametilcromo-2 (TROLOX) - (SIGMA-ALDRICH®)
- Reactivo Folin-Ciocalteu-(SIGMA-ALDRICH®)
- Espectrofotómetro UV/VIS-(Jenway 7305)
- Potenciómetro-(Conductronic pH 120)
- Refractómetro de mano (Optika HR)
- Equipo y material común de laboratorio

Determinación de parámetros de calidad

Los sólidos solubles totales (SST) se estimaron por determinación directa mediante un refractómetro de mano (Norma Oficial Mexicana NMX-FF-015-1982), los resultados se expresaron en % SST. La acidez total se determinó por el método potenciométrico reportado en la Norma Oficial Mexicana NMX-FF-010-1982, los resultados se expresaron en % de acidez. La cuantificación de azúcares reductores se llevó a cabo por medio de la técnica descrita por Miller (1959), los resultados se reportaron como % de glucosa. El pH se determinó con un potenciómetro (Kafkas et al., 2007).

Determinación de compuestos bioactivos

- Ácido ascórbico: Ranganna (1986), los resultados se expresaron en mg de ácido ascórbico/100 gramos de peso fresco.
- Fenoles totales: Singleton y Rossi (1965), los resultados se expresaron en mg de ácido gálico equivalentes/100 gramos de peso fresco.
- Antocianinas: Guisti y Wrolstad (2001), los resultados se expresaron como equivalentes de cianidina-3-glucosido/100 gramos de peso fresco.
- Flavonoides: Zhishen et al. (1999), los resultados se expresaron como mg equivalentes de quercetina/100 g de peso fresco.
- Actividad antioxidante: ABTS (Moura et al., 2007) y DPPH (Brand-Williams et al., 1995). Los resultados se expresaron como μM de trolox por 100 gramos de peso fresco.

Resultados y discusión

Los resultados obtenidos del análisis de las 10 variedades de fresa mexicana se muestran en el Cuadro 1 y 2. La variabilidad encontrada fue significativa por medio de un análisis de ANOVA, ya que se obtuvieron valores con un nivel de confianza del 95% ($p \leq 0.05$). En el análisis de Tukey, la comparación entre las variedades de fresa demostró que hay variabilidad tanto en los parámetros de calidad como en los compuestos bioactivos.

Parámetros de calidad

Los sólidos solubles totales (SST) varían de 6.53% en la variedad Dorado a 10.73% en la variedad Spartan (Cuadro 1), lo cual coincide con lo reportado en la literatura. Kader (1991) reporta un % SST en fresa estadounidense que varía de 4.6% a 11.9% y Voca et al. (2008) un %SST de 6% a 10.01% en fresa croata. Alcántara-González (2009) reportó un % SST de 8.87% a 11.3% en fresa mexicana.

El % de acidez total varía de 0.53% en la variedad Osceola a 0.96% en la variedad Festival (Cuadro 1), valores que coinciden con aquellos reportados por Kader (1991) quien menciona que el % de acidez total en fresa estadounidense varía de 0.50% a 1.87% y Alcántara-González (2009) que obtuvo 0.75% a 1.18% de acidez total en fresa mexicana.

El % de glucosa, varía de 1.10% en la variedad Festival a 3.10% en la variedad Osceola (Cuadro 1), valores similares a los reportados en la literatura de 1.4% a 3.10% en fresa estadounidense (Kader, 1991).

El pH varía de 3.20 en la variedad San Andreas a 3.85 en la variedad Osceola (Cuadro 1). El intervalo de pH obtenido tras el análisis concuerda con los valores reportados por varios autores. Kader (1991) reporta un intervalo de pH de 3.18 a 4.10 en fresa estadounidense y Alcántara-González (2009) de 3.1 a 3.51 en fresa mexicana.

Cuadro 1 Parámetros de calidad de las variedades de fresa analizadas

Variedad	SST (%)	AT (%)	AR (% glucosa)	pH
Albi3n	7.86 - 9.53	0.79-0.91	1.79-2.79	3.31 - 3.52
Osceola	8.03 - 10.50	0.53-0.70	1.88-3.10	3.54-3.85
Fortuna	7.60-9.06	0.75-0.92	1.82-2.73	3.26-3.43
Festival	7.33-8.86	0.79-0.96	1.10-2.45	3.24-3.48
Cel3n	8.60-10.66	0.59-0.70	2.29-2.50	3.59-3.75
Camino Real	7.13-8.66	0.75-0.92	2.10-2.30	3.26-3.70
Dorado	6.53-9.06	0.70-0.92	1.70-2.27	3.53-3.89
Spartan	8.83-10.73	0.57-0.83	1.97-2.65	3.55-3.79
Dulce Ana	6.83-9.80	0.75-0.93	1.58-2.26	3.37-3.44
San Andreas	8.00-8.93	0.76-0.95	1.62-1.88	3.18-3.48

SST: S3lidos Solubles Totales. AT: Acidez Total. AR: Az3c3ares Reductores

Compuestos bioactivos

El contenido de 3cido asc3rbico en las muestras analizadas var3a de 15.80 mg/100 g PF en la variedad Albi3n a 143.30 mg/100 g PF en la variedad Festival (Cuadro 2). Los valores obtenidos son similares a los reportados por Kader (1991) de 26 a 120 mg/ 100 g PF en fresa estadounidense.

Los fenoles totales var3an de 32.72 mg EAG/100 g PF en la variedad Festival a 358.02 mg EAG/100 g PF en la variedad Cel3n (Cuadro 2). valores similares a los reportados en la literatura. Gonz3lez-Ur3as (2012) reporta un contenido de fenoles totales de 185.09 a 248.66 mg/ 100 g PF en fresa mexicana.

El contenido de flavonoides var3a de 2.06 mg EQU/100 g PF en la variedad Dorado a 4.25 mg EQU/100 g PF en la variedad San Andreas (Cuadro 2). Los valores de flavonoides concuerdan con aquellos reportados

por Cordenunsi et al. (2002) de 2.20 a 5.71 mg EQU/100 g PF en fresa brasileña y Mahmood et al. (2012) 1.4 a 11.12 mg EQU/100 g PF en fresa pakistaní.

El contenido de antocianinas varía de 0.33 mg EC/100 g PF en la variedad Dorado a 30.33 mg EC/100 g PF en la variedad Camino Real (Cuadro 2). Los valores de antocianinas obtenidos tras el análisis son similares a los reportados por Cordenunsi et al (2002) de 13.4 a 54.9 en fresa brasileña.

En ABTS, la actividad antioxidante varía de 345.11 a 1371.60 μM ET/100 g PF siendo la variedad Dorado la de menor actividad antioxidante y la Festival la de mayor actividad antioxidante (Cuadro 2). En DPPH, la actividad antioxidante varía de 407.20 a 1729.57 μM ET/100 g PF siendo la muestra Festival la de menor actividad antioxidante y Spartan la de mayor actividad antioxidante (Cuadro 2).

Los valores obtenidos mediante el método ABTS coinciden con aquellos reportados por Domínguez-Morales (2012) de 370 a 960 μM ET/100 g PF en fresa española y por Tulipani et al. (2008) de 1127 a 1941 μM ET/100 g PF en fresa italiana. Por otra parte, los valores obtenidos mediante el método DPPH son similares a los reportados por Vasco et al. (2008) de 1100 μM ET/100 g PF en fresa ecuatoriana, Yildiz et al. (2014) de 794 a 1138 en fresa turca y Dragovic-Uzelac et al. (2007) de 829 a 1115 en fresa croata.

La variabilidad de los valores obtenidos, se debe a la composición de las variedades de fresa y estado de madurez. Existen otros factores que impactan en la composición de la fresa como factores genéticos, ambientales (temperatura, humedad, intensidad de la luz) y prácticas de cultivo (tipo de suelo, nutrimentos, aporte de agua y uso de pesticidas) (Kader et al., 1991).

Cuadro 2 Compuestos bioactivos de las variedades de fresa analizadas

Variedad	Ác. ascórbico (mg/100 g PF)	Fenoles totales (mg EAG/100 g PF)	Flavonoides (mg EQU/100 g PF)	Antocianinas (EC/ 100 g PF)	ABTS (μM ET/100 g PF)	DPPH (μM ET/100 g PF)
Albión	15.80-37.47	117.90-204.32	2.41-3.24	5.45-24.77	933.58-1231.24	596.47-828.30
Osceola	95.17-113.12	119.14-40.10	2.10-3.40	5.95-16.75	1085.54-1497.60	629.30-1057.89
Fortuna	57.63-71.77	46.30-132.10	2.32-3.28	16.69-18.70	952.38-1366.00	536.10-719.10
Festival	114.94-143.30	32.72-285.19	2.35-5.56	0.61-27.10	407.20-1431.80	484.71-1371.60
Celin	37.76-54.47	156.17-358.02	2.52-3.71	3.45-29.39	651.59-1350.30	707.00-1234.10
Camino Real	96.88-128.31	103.09-172.84	3.17-4.00	3.17-30.33	897.55-1201.47	392.66-736.75
Dorado	42.44-67.18	101.23-175.93	2.06-2.53	0.33-17.47	700.15-883.40	345.11-529.30
Spartan	34.04-56.67	201.23-313.58	2.80-4.17	1.50-15.30	1192.90-1729.57	600.45-1046.30
Dulce Ana	65.08-89.70	129.01-201.85	3.19-3.73	6.23-16.30	1272.08-1593.94	599.13-969.40

San Andreas	103.38- 127.54	107.41- 151.85	3.44-4.25	14.30-24.15	1256.46- 1639.55	631.00- 989.20
----------------	-------------------	-------------------	-----------	-------------	---------------------	-------------------

PF: Peso fresco. EAG: Equ. de Ác. Gálico. EQU: Equ. de Quercetina. EC: Equ. de cianidina-3-glucósido. ET: Equ. de Trolox

Conclusiones

Los valores de calidad y los compuestos bioactivos de las 10 variedades de fresa analizadas coinciden con los valores reportados en la literatura. Estos parámetros ayudan a conocer la composición de las variedades de fresa mexicana.

Agradecimientos

Los autores desean agradecer al Instituto Politécnico Nacional (IPN) y al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por el apoyo otorgado.

Referencias

- Aaby, K., Ekeberg, D., & Skrede, G. (2007). Characterization of Phenolic Compounds in Strawberry (*Fragaria x ananassa*) Fruits by Different HPLC Detectors and Contribution of Individual Compounds to Total Antioxidant Capacity. *Journal of Agriculture and Food Chemistry*, 55, 4395–4406.
- Alcántara-González, M. (2009). Estimación de los daños físicos y evaluación de la calidad de la fresa durante el manejo poscosecha y el transporte simulado. Universidad Politécnica de Valencia. Tesis de doctorado. . 1-217.
- Brand-Williams, W., Cuvelier, M., & Berset, C. (1995). Use of free radical method to evaluate antioxidant activity. *Lebensmittel-Wissenschaft & Technologie*, 22, 25-30.
- Cordenunsi, B., Oliveira Do Nascimento, J., Genovese, M., & Lajolo, F. (2002). Influence of Cultivar on Quality Parameters and Chemical Composition of Strawberry Fruits Grown in Brazil. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 50, 2581-2586.
- Domínguez-Morales, P. (2012). Evaluación agronómica de selecciones avanzadas del Programa Nacional de Mejora Genética de Fresa (*Fragaria x ananassa* Duch.), en diferentes sistemas de cultivo y valoración de parámetros de calidad del fruto. Universidad de Córdoba. Tesis de doctorado. 1-379.
- Dragovic-Uzelac, V., Levaj, B., Bursac, D., Pedisic, S., Radojic, I., & Bisko, A. (2007). Total Phenolics and Antioxidant Capacity Assays of Selected Fruits. *Agriculturae Conspectus Scientificus*, 72(4), 279-284.
- Espín, J. C., & Tomas-Barberan, F. A. (2001). Phenolic Compounds and Related Enzymes as Determinants of Fruits and vegetables quality. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 81, 853–876.
- Financiera Nacional de Desarrollo Agropecuario, Rural, Forestal y Pesquero. (2015). Panorama de la Fresa.
- González-Urías, M. (2012). *Bacillus Subtilis* como promotora de rendimiento y calidad de fresa. Instituto Politécnico Nacional. Tesis de maestría . 1-109.
- Guisti, M. &. (2001). *Anthocyanins characterization and measurement Analytical Chemistry*. (1 ed.). New York: John Wiley & sons.
- Kader, A. (1991). *Quality and its maintenance in relation to the postharvest physiology of strawberry*. PortraInd, Oregon: Timber Press.
- Kafkas, E., Kosar, M., Paydas, S., Kafkas, S., & Baser, K. (2007). Quality characteristics of strawberry genotypes at different maturation stages. *Food Chemistry*, 1229-1236.
- Mahmood, T., Anwar, F., Abbas, M., & Saari, N. (2012). Effect of Maturity on Phenolics (Phenolic Acids and Flavonoids) Profile of Strawberry Cultivars and Mulberry Species from Pakistan. *International Journal of Molecular Sciences*, 13, 4591-4607.
- Miller, G. (1959). Use of dinitrosalicylic reagent for determination of reducing sugar. *Analytical chemistry*, 31(3), 426-428.

Moura, J., Sarmiento, F., de Oliveira, F., Pereira, J., Nogueira, V., & de Oliveira, E. (2007). Actividad antifúngica del aceite esencial de *Eugenia caryophyllata* sobre cepas de *Candida* tropicales de aislados clínicos. *Boletín Latinoamericano y del Caribe de Especies Medicinales y Aromática*, 11(3), 208-217.

Norma Oficial Mexicana. NMX-FF-010-1982. Productos alimenticios no industrializados para uso humano. Fruta fresca. SCA. Determinación de acidez titulable método potenciométrico. (s.f.). Recuperado el 16 de Marzo de 2016, de <http://www.colpos.mx/bancodenormas/nmexicanas/NMX-FF-010-1982.PDF>

Norma Oficial Mexicana. NMX-FF-015-1982. Productos alimenticios no industrializados, para uso humano. Fruta fresca. Determinación de sólidos solubles totales. (s.f.). Recuperado el 5 de agosto de 2015, de <http://www.colpos.mx/bancodenormas/nmexicanas/NMX-F-015-1982.PDF>

Ranganna, S. (1986). *Handbook of Analysis and Quality Control for Fruit and Vegetable Products* (2nd ed.). India: Tata McGraw Hill Publishing Company Ltd.

Singleton, V., & Rossi, J. (1965). Colorimetry of total phenolics with phosphomolybdic-phosphotungstic acid reagents. *American Journal of Enology and Viticulture*, 16, 144-158.

Tulipani, S., Romandini, S., Álvarez-Suárez, J., Capocasa, F., Mezzetti, B., & Busco, F. (2008). Folate content in different strawberry genotypes and folate status in healthy subjects after strawberry consumption. *Biofactors*, 34, 47-55.

Vasco, C., Ruales, J., & Kamal-Eldin, A. (2008). Total phenolic compounds and antioxidant capacities of major fruits from Ecuador. *Food Chemistry*, 111, 816-823.

Voca, S., Dobricevic, N., Dragovic-Uzelac, V., Duralija, B., Druzic, J., Cmelik, Z., & Skendrovic-Babojelic, M. (2008). Fruit Quality of New Early Ripening Strawberry Cultivars in Croatia. *Food Technology and Biotechnology*, 46(3), 292-298.

Yildiz, H., Ercisli, S., Hegedus, A., Akbulut, M., Topdas, E., & Aliman, J. (2014). Bioactive content and antioxidant characteristics of wild (*Fragaria vesca* L.) and cultivated strawberry (*Fragaria × ananassa* Duch.) fruits from Turkey. *Journal of Applied Botany and Food Quality*, 87, 274-278.

Zheng, Y., Wang, S. Y., Wang, C. Y., & Zheng, W. (2007). Changes in Strawberry Phenolics, Anthocyanins, and Antioxidant Capacity in Response to High Oxygen Treatments. *Food Sci. Tech*, 40, 49-57.

Zhishen, J., Mengcheng, T., & Jianming, W. (1999). The determination of flavonoid contents in mulberry and their scavenging effects on superoxide radicals. *Food Chemistry*, 64, 555-559.

DETERMINACIÓN DE TAURINA Y CAFEÍNA EN BEBIDAS ENERGÉTICAS

González-Vázquez, Marcela¹; Meza-Márquez, Ofelia Gabriela^{1*}, Gallardo-Velázquez, Tzayhrí Guadalupe.²

¹Depto. de Ingeniería Bioquímica. Instituto Politécnico Nacional, Escuela Nacional de Ciencias Biológicas-Zacatenco. Av. Luis Enrique Erro S/N, Unidad Profesional Adolfo López Mateos, Zacatenco, Delegación Gustavo A. Madero. C.P. 07738. Ciudad de México, D.F. ² Departamento de Biofísica. Instituto Politécnico Nacional, Escuela Nacional de Ciencias Biológicas-Santo Tomás. Prolongación de Carpio y Plan de Ayala S/N. Santo Tomás. Delegación Miguel Hidalgo. C.P.11340. Ciudad de México, D.F. *omezam@ipn.mx

Resumen

El consumo de bebidas energéticas ha incrementado en los últimos años, dirigiendo su propaganda hacia la gente joven, con la promesa de incrementar su resistencia física y concentración. La finalidad de la presente investigación fue desarrollar una alternativa de análisis para cuantificar taurina y cafeína en bebidas energéticas mediante espectroscopia infrarroja media (MIR-FTIR) acoplado a quimiometría, ya que esta técnica no necesita el uso de reactivos ni disolventes, es rápida, poco o nulo pretratamiento de la muestra para el análisis.

Introducción

Las bebidas energéticas han ido inundando el mercado hace algunos años, dirigiendo su propaganda hacia la gente joven principalmente para incrementar su resistencia y concentración (Castellanos y Frazer, 2006).

Sin embargo, estas bebidas han sido sujetas a investigaciones debido a los potenciales efectos dañinos sobre la salud asociados a su consumo excesivo y al poco conocimiento que se tiene respecto al metabolismo de algunos de sus componentes (Atanasova y Petkova, 2015).

Con el aumento en el consumo de las bebidas energéticas, la ingesta diaria permitida de los principales ingredientes (taurina y cafeína) puede ser excedida fácilmente, por ello, se requiere verificar y controlar los límites de estos ingredientes. (Atanasova y Petkova, 2015).

Las técnicas analíticas utilizadas para para la determinación de taurina y cafeína suelen ser laboriosos y presentan metodologías lentas y en algunas ocasiones extremadamente complejas que pueden involucrar un gran número de datos o variables. Sin embargo, en este tema han surgido nuevas formas de llevar a cabo estos análisis, tal es el caso de los métodos quimiométricos usando análisis estadístico multivariable basado en espectroscopia infrarroja, que puede simplificar enormemente el trabajo (Sun, 2009).

La espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) es uno de los métodos más populares utilizados en años recientes para analizar y detectar componentes de interés. Al respecto Triebel y *col.* (2007) reportaron niveles de taurina en bebidas energéticas utilizando la región del espectro infrarrojo medio (MIR) donde se pueden observar cambios en las bandas de absorción asociadas con adición de alguno tratamiento dado (Castañeda *et al.* 2013).

La espectroscopia infrarroja acoplada a análisis multivariable ofrece un número de ventajas importantes sobre los métodos químicos tradicionales: no es destructiva, es rápida, disminuye el uso de reactivos tóxicos y perjudiciales para el medio ambiente, es un método no invasivo, requiere una mínima cantidad de muestra y la precisión de la predicción en generalmente alta (Cozzolino *et al.*, 2006).

El objetivo del presente trabajo fue desarrollar un modelo quimiométrico basado en espectroscopia infrarroja MIR-FTIR para llevar a cabo la determinación de taurina y cafeína en bebidas energéticas.

Objetivo general

- Desarrollar modelos quimiométricos acoplados a Espectroscopia Infrarroja Media por Transformada de Fourier con Reflectancia Total Atenuada (MIR-FTIR) para cuantificar simultáneamente taurina y cafeína en bebidas energéticas.

Materiales y métodos

- 50 muestras de bebidas energéticas de diferentes marcas.
- Taurina
- Fenol
- Buffer de fosfato
- Cafeína
- Cloroformo
- Hipoclorito
- Resina de intercambio iónico
- Espectrofotómetro UV-Vis
- Espectrofotómetro por transformada de Fourier

Metodología

Obtención de “valores reales” por métodos tradicionales

Determinación de taurina (Lau et al. 1990)

Las bebidas energéticas se desgasificarán colocándolas en un vaso de precipitado, con la ayuda de una varilla de vidrio se agitó hasta la aparente eliminación del gas y se dejaron reposar por 24 h a temperatura ambiente. Una alícuota (2 mL) de la bebida energética se colocó en un vaso de precipitado agregando 4 g de resina de intercambio iónico. La mezcla fue agitada por 15 minutos y filtrada. El filtrado obtenido se aforó a 10 mL con agua destilada

Se tomaron 2 mL de la solución problema en matraces aforados de 10 mL, y se adicionaron 2 mL de buffer de fosfato, 2 mL fenol y 2 mL de hipoclorito de sodio aforando con agua destilada. La solución problema se mezcló y se dejaron transcurrir 30 minutos para obtener la coloración azul. Transcurrido el tiempo se midió la absorbancia a 630 nm en un espectrofotómetro UV- Vis.

Determinación de cafeína (Jenway-Bibby Scientific, 2015)

Se llevó el mismo proceso de desgasificación, que en la metodología de taurina.

Se tomó una alícuota de 50 mL de cada bebida energética desgasificada y se colocó en un embudo de separación, posteriormente se añadieron 25 mL de cloroformo. Se invirtió el embudo 3 veces, ventilando el embudo después de cada inversión. La capa de cloroformo, se retiró a un matraz limpio y el procedimiento de extracción se repitió dos veces más. Las alícuotas se midieron con un espectrofotómetro UV- Vis a una longitud de onda de 260 nm.

Obtención de espectros MIR-FTIR

Para la obtención de los espectros se utilizó un espectrofotómetro por transformada de Fourier (FTIR) marca PerkinElmer (modelo GX), con un accesorio de Reflectancia Total Atenuada Horizontal (HATR) con cristal de Selenuro de Zinc (ZnSe) y para la adquisición de datos se utilizó el software Spectrum (versión 5.3.1. PerkinElmer). Los espectros MIR-FTIR se obtuvieron en la región del infrarrojo medio (4000-550 cm^{-1}) usando 64 barridos “scans” a una resolución de 4 cm^{-1} .

Desarrollo del modelo quimiométrico de calibración para cuantificar taurina y cafeína

Para la construcción del modelo se incluyeron 40 espectros MIR-FTIR en la región completa del infrarrojo medio (4000-550 cm^{-1}) junto con los parámetros analizados, posteriormente se modificaron parámetros como tipo de pretratamientos (suavizados de espectros, normalización y corrección de la línea base de los espectros) y número de factores. Finalmente se analizaron las gráficas de diagnóstico y los valores estadísticos: coeficiente de determinación (R^2), Error Estándar de Calibración (SEC) y Error de Predicción

(SEP) para cada parámetro químico durante la calibración, utilizando los algoritmos PCR; PLS1 y PLS2 con el fin de elegir el mejor modelo de calibración.

Cuadro 1. Resultados de calibración del modelo quimiométrico cuantitativo

Algoritmo	Propiedad	No. De factores ^a	R ² ^b	SEC ^c	SEP ^d
<i>PLS1</i>	<i>Taurina</i>	<i>11</i>	<i>0.9999</i>	<i>0.1544</i>	<i>0.1682</i>
	<i>Cafeína</i>	<i>15</i>	<i>0.9999</i>	<i>0.2654</i>	<i>0.3294</i>
PLS2	Taurina	20	0.9950	1.237	3.119
	Cafeína	20	0.9921	40.36	24.14
PCR	Taurina	3	0.7067	6.502	8.348
	Cafeína	5	0.6453	198.1	166.9

^a Numero de factores óptimos

^b Coeficiente de determinación (R²), debe ser lo más cercano a 1

^c Error de calibración (SEC), debe ser lo más bajo posible

^d Error de predicción (SEP), debe ser lo más bajo posible

Nota: el algoritmo con mayor capacidad predictiva se presenta en negritas y cursivas

Los resultados obtenidos (Cuadro 1), muestran que el mejor modelo se obtuvo con el algoritmo PLS1 al mostrar en los dos parámetros (taurina y cafeína) R² cercano a 1 y bajos valores de SEC, lo cual demuestra un buen ajuste al modelo.

Resultados y discusión

Validación del modelo quimiométrico

El modelo desarrollado con el algoritmo PLS1, se eligió para aplicarlo a un conjunto de validación externa formada por 10 muestras de bebidas energéticas diferentes empleadas para construir el modelo quimiométrico. La validación externa se ha aplicado en diversas investigaciones mostrando excelente capacidad de predicción (Meza, 2012)

Cuadro 2. Validación del modelo quimiométrico desarrollado por PLS1, para predecir taurina y cafeína.

Parámetros estadísticos calculados quimiométricamente						
Muestra de validación	de	Valor real de taurina (mg/100mL)	de	Valor predicho de taurina (mg/100mL)	de	Relación de residuales ^b
					Distancia de Mahalanobis ^a	
B1		1.88		2.672	0.4979	1.846
B2		8.41		7.279	0.3195	1.305
B3		10.48		8.24	0.5449	0.8745
B4		1.05		2.331	0.232	0.8811
B5		3.64		4.23	0.2123	1.115
B6		22.75		19.836	0.4247	2.104
B7		2.74		5.409	0.3353	3.00

B8	7.85	3.973	0.1773	1.147
B9	1.03	1.876	0.1192	1.246
B10	10.28	13.45	0.3661	1.737
Muestra de validación	Valor real de cafeína (mg/100mL)	Valor predicho de cafeína (mg/100mL)	Distancia de Mahalanobis ^a	Relación de residuales ^b
B1	231.68	234	0.4262	1.864
B2	26.6	21.6	0.1625	1.461
B3	118.77	127.9	0.3856	0.8745
B4	15.24	11.04	0.2068	1.011
B5	870.50	847.4	0.1964	1.064
B6	278.24	273.5	0.4537	2.225
B7	27.42	24.34	0.3579	2.907
B8	766.0	714.8	0.1773	1.147
B9	37.03	35.67	0.2641	2.197
B10	63.57	69.345	0.1348	1.594

^a **Distancia de Mahalanobis** debe ser menor a 1

^b **Relación de residuales** debe ser lo más bajo posible, no exceder a 3

Los resultados obtenidos demuestran que el modelo quimiométrico es útil para predecir taurina y cafeína en bebidas energéticas ya que los parámetros estadísticos se encuentran dentro de lo reportado como aceptable, de esta manera la espectroscopia MIR-FTIR junto con el análisis multivariable se obtienen valores similares a los obtenidos con los análisis tradicionales, pero de manera más económica, rápida (las medidas pueden llevarse a cabo de 2 a 3 minutos), sin el uso de disolventes ni pretratamientos de las muestras, a diferencia de los métodos tradicionales que son laboriosos, costosos, consumen tiempo de análisis, requieren cantidades considerables de reactivos y disolventes aunado que se consideran ambientalmente dañinos.

Conclusiones

- Los resultados obtenidos de cada parámetro (taurina y cafeína) mostraron una variabilidad de las diferentes bebidas energéticas analizadas, lo cual fue fundamental para poder establecer una relación con los espectros MIR-FTIR y construir el modelo quimiométrico propuesto.
- Se obtuvieron los espectros infrarrojos de 50 muestras de bebidas energéticas, de los cuales 40 se emplearon en la construcción del modelo quimiométrico de predicción de taurina y cafeína.
- El procesamiento de espectros, en particular con el algoritmo PLS1, fue el que mostró mejor capacidad predictiva para las muestras empleadas en la etapa de validación, al revelar menores errores de predicción y coeficientes de correlación más elevados.

Referencias bibliográficas

- Armenta, S., Garrigues, S. and Guardia, M. 2005. Solid-phase FT-Raman determination of caffeine in energy drinks. *Anal. Chim Acta.* 547: 197-203.

- Atanasova, K. and Petkova I. 2015. Analytical approaches and methods in quality control procedures of energy food drinks containing caffeine and taurine. *J Nutr Food Sci.* 4(1-1): 1-8.
- Castañeda, E., Osorio, G.I., Gallardo, T. y Proal, J.B. (2013). Use of FTIR-HART coupled to multivariate analysis to monitor the degradation of bioactive compounds during drying of red pepper. *Revista mexicana de Ingeniería Química.* 12 (2):193-204.
- Castellanos, R. y Frazer, G. 2006. Efectos fisiológicos de las bebidas energizantes. *Rev. Fac. Cienc. Med.* 43-49.
- Cozzolino, D., Cynkar, W.U., Shah, N. y Smith, P. (2011). Multivariate data analysis applied to spectroscopy: Potential application to juice and fruit quality. *Food Research International* 44,1888-1896.
- Gangidi, R. R., Proctor, A. and Pohlman, E. W. 2003. Rapid determination of spinal cord content in ground beef by Attenuated Total Reflectance Fourier Transform Infrared Spectroscopy. *J. Food Sci.* 68(1):124-127.
- Jenway-Bibby Scientific. 2015. The quantitative determination of caffeine in beverages and soft drinks using UV.
- Lau, O., Luk, S. and Chiu, T., 1990. Spectrophotometric determination of taurine in food samples with phenol and sodium hypochlorite as reagents and an ion-exchange clean-up. *Analy.* May 1990. 115.
- Meza, M. O. G. 2012. Desarrollo de modelos quimiométricos acoplados a espectroscopia MIR-FTIR-HATR para identificar clenbuterol en carne de res, hígado y riñón. Tesis de Doctorado. Instituto Politécnico Nacional. México, D. F. pp. 49-63.
- Sun, D.W. (2009). *Infrared Spectroscopy for Food Quality Analysis and Control.* Pp.424. Elsevier, Amsterdam, Netherlands.
- Triebel, S., Sproll, C., Reusch, H., Goldelmann, R. and Lachenmeier, D.W. 2006. Rapid analysis of taurine in energy drinks using amino acid analyzer and Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy as basis for toxicological evaluation. *Amino Acids.* 33:451-457.

51° Congreso Mexicano de Química
35° Congreso Nacional de Educación Química

POTENCIAL ANTIOXIDANTE DEL JUGO DE CHAYA (*CNIDOSCOLUS CHAYAMANSA* MC. VAUGH) EN POLVO.

Vela-Cauich A.M.¹, Castañeda-Pérez E.^{1*}, Hernández-Martínez D.M.² y Herrera-Rodríguez F.J.¹

1. Facultad de Ingeniería Química, Universidad Autónoma de Yucatán, Periférico Norte, Km. 33.5, Tablaje Catastral 13615, Col. Chuburná de Hidalgo Inn, C.P. 97203, Mérida, Yucatán, México
2. Departamento de Biofísica, Escuela Nacional de Ciencias Biológicas, Instituto Politécnico Nacional, Prolongación de Carpio y Plan de Ayala s/n, Col. Santo Tomás, Del. Miguel Hidalgo, México D.F., México

*eduardo.castaneda@correo.uady.mx

Resumen

La capacidad antioxidante se asocia a importantes beneficios en la salud y las hojas de *Cnidoscolus chayamansa* Mc. Vaugh son utilizadas contra una amplia gama de enfermedades por su contenido de fenoles, flavonoides y antioxidantes en general. En este trabajo se evaluó la capacidad antioxidante remanente en un polvo para preparar una bebida a base de las hojas de chaya. Se logró retener un 66.4 % de los fenoles totales [mg GAE/g de extracto], un 52.2% de los flavonoides totales [mg equivalentes de catequina /g de extracto] y un 41.9 % de la capacidad antioxidante [% Inhibición de DPPH] en el polvo final.

Introducción

El árbol de espinaca (*Cnidoscolus chayamansa* Mc. Vaugh) comúnmente conocido como “chaya”, es una planta utilizada ampliamente en sureste de México como planta ornamental, medicinal y comestible (Ross-Ibarra and Molina-Cruz 2002). Las hojas, que se consumen en forma similar a la espinaca y se han encontrado numerosas evidencias de pueden aportar a la dieta efectos benéficos a la salud, que se restringen a la naturaleza química de los fitoquímicos presentes en ellas y en particular a los compuestos fenólicos. La planta es una fuente alimenticia importante por su alto contenido de fenoles, flavonoides, proteínas, minerales como calcio, potasio, hierro, fósforo, vitaminas (A, C y E), además de riboflavina y tiamina; por lo que en términos nutricionales es superior a la acelga, lechuga, berros y repollo, así como de la espinaca (Kuti y Torres, 1996). La chaya es utilizada para tratar diabetes mellitus, obesidad, piedras en los riñones, hemorroides y problemas de ojos, también para tratar arterosclerosis, como diurético, laxante, para curar la gripe, antihipertensivo, hipoglucemiante y como agentes terapéuticos contra una amplia gama de enfermedades neurodegenerativas, cáncer, disfunciones cardiovasculares, enfermedades inflamatorias y envejecimiento (Jiménez-Arellanes *et al.*, 2014).

En México, el consumo per cápita de bebidas azucaradas se encuentra entre los más altos del mundo, con 135 litros en el 2013; entre 1999 y el 2006 el consumo se duplicó en algunos grupos de edad y se triplicó en otros (Toche, 2016). Una gran cantidad de trabajos de investigación se publican cada año con nuevas evidencias que relacionan el consumo de bebidas altamente calóricas y el aumento en el riesgo de padecer enfermedades como obesidad, diabetes y diversas cardiopatías.

La promoción y el consumo de bebidas naturales con extractos de plantas y frutas bajas en calorías es imperativo en nuestro país. Utilizar plantas como la chaya en la elaboración de polvos para preparar bebidas es, además de un alimento de buen sabor, un producto con múltiples beneficios a la salud. Por lo anterior, el objetivo de este trabajo fue evaluar la capacidad antioxidante, el contenido de fenoles totales y el contenido de flavonoides en un polvo obtenido por el método de secado por aspersión para generar una bebida tradicional denominada “jugo de chaya”.

Materiales y métodos.

Las hojas de chaya fueron adquiridas en un mercado local de Mérida Yucatán. Fueron seleccionadas, lavadas, y se eliminó el exceso de agua con papel absorbente. Las hojas se dividieron en tres lotes: las hojas del lote 1 se deshidrataron por liofilización y fueron almacenadas hasta su posterior análisis como

referencia; con las hojas del lote 2 se elaboró el licuado que contenía chaya, limón (*Citrus x limón*), sucralosa y agua al 1.9, 4.6, 0.6 y 92.9 % respectivamente, determinado por una prueba sensorial de aceptación, posteriormente fue deshidratado por liofilización y almacenado en un desecador a oscuridad para los análisis posteriores, fue etiquetado como “jugo fresco”; la solución del lote 3 se elaboró con chaya, limón (*Citrus x limón*), sucralosa, maltodextrina D10 y agua en 1.9, 4.6, 0.6, 9 y 83.4 % respectivamente, de acuerdo a Espinoza-Briones y Herrera-Hernández (2003); posteriormente se sometió a un secado por aspersión y el polvo se almacenó para su análisis. Se obtuvieron extractos de todas las muestras en polvo utilizando 33mg/mL de metanol al 80%. Todos los reactivos utilizados fueron de grado analítico adquiridos en *Sigma-Aldrich Chemical Co.*, y todos los experimentos se realizaron por triplicado. En la expresión de los resultados, el contenido de ácido gálico, catequina y % de inhibición de DPPH reportados por Rekha *et al.* (2012), fueron restados de los totales.

La liofilización se llevó a cabo en una liofilizadora marca Labcono® a -47°C y 13×10^{-3} bar de presión por 48h para las hojas frescas y el jugo fresco.

Homogenización y secado por aspersión. La solución del jugo de chaya con el coadyuvante fue homogenizada durante 10 min a 10000 rpm con un homogeneizador Ro-Tap. En corridas preliminares de secado se utilizaron diferentes temperaturas de entrada para evaluar cuál ocasionaba el menor deterioro a la muestra. Se alimentó el secador por aspersión (*Didacta Italy IC40D*) a 160°C de entrada y 70°C de salida. Se realizaron diversas corridas de secado para obtener el polvo suficiente para los análisis posteriores que fue almacenado en un desecador a oscuridad.

Determinación de fenoles totales. En el extracto metanólico (80%) de las muestras, fueron determinados por el método de Folin-Ciocalteu (Singleton y Rossi, 1965) y fueron reportados como mg equivalentes de ácido gálico por g de sólido seco ($\text{mg GAE g}_{\text{ss}}^{-1}$) de chaya utilizando ácido gálico como estándar en un intervalo de 2 a 10 ($\text{mg}/100\text{mL}$) y siguiendo la correlación: $\text{Absorbancia} = 0.0616 [\text{mg GAE}/100\text{ml}] + 0.025$.

Determinación de la capacidad antioxidante. Se utilizó el radical DPPH, utilizando el método modificado por Miliauskas *et al.* (2004). A 2.9 mL de solución recién preparada de DPPH 9×10^{-5} M en MeOH (80%), se adicionó 100 μL de extractos (para el blanco se utilizó metanol al 80%). Después de mezclar, las muestras se incubaron durante 30 min a 25°C en un baño de agua. Los valores de absorbancia de las muestras (A_E) y blanco (A_B) se midieron a 517 nm usando un espectrofotómetro UV-VIS. Son reportados como % de inhibición utilizando la siguiente ecuación: $\% \text{Inhibición} = [(A_B - A_E) / A_B] \times 100$.

Determinación de flavonoides totales. Se siguió el método reportado por Dewanto *et al.* (2002). A 250 μL de los extractos se adiciona 250 μL de nitrito de sodio (5% p/v). Después de 5 min, se añade 1 mL de una solución de cloruro de aluminio (10% p/v) y se deja reposar durante 6 min y se añade 124 μL de NaOH 1 M. Se lee a 490 nm y los resultados son expresados como microgramos equivalentes de (+)-catequina por $\text{g}_{\text{ss}}^{-1}$ de chaya.

Resultados y Discusión.

En la Figura 1 se presenta el contenido de fenoles totales y flavonoides totales obtenidos en los tres lotes analizados. Se han reportado ácidos fenólicos en la chaya como: catecol, ácido gálico, ácido 2-hidroxifenilacético, menadiona, ácido caféico, mangostina y de flavonoides como resveratrol, quercetina, catequina, kaempferol y rutina (Valenzuela-Soto, 2014; Jimoh *et al.*, 2009, Loarca-Piña *et al.*, 2010; Palos-Suarez, 2007). Se puede apreciar la tendencia a disminuir mientras mayor es el procesamiento a que se somete el producto, esto puede ser debido al manejo mecánico y rompimiento de las células, exposición a temperatura y reacciones óxido-reducción naturales. Las lecturas muestran diferencias significativas ($P < 0.05$). El contenido de fenoles totales es variable en concordancia con otros trabajos, donde frecuentemente el contenido llega a ser variable dependiendo del método de extracción y los solventes utilizados. García-Rodríguez *et al.* (2014) reportan 35.7 ± 24.6 mg GAE por g de extracto de chaya, sin embargo, considerando el valor de la desviación estándar el contenido es semejante al obtenido en este trabajo. Palos-Suarez (2007), reporta 94 ± 0.03 y 52 ± 0.28 mg GAE/g de chaya para un extracto y un licuado respectivamente, ambos valores son mayores a los encontrados en este trabajo posiblemente debido al método de extracción.

Valenzuela-Soto, (2004), reporta un contenido de 6.34 mg GAE/g de чая en base seca en un extracto acuoso, el contenido es menor al encontrado en este trabajo probablemente porque que se utilizó agua destilada para la extracción. Algunos trabajos reportan la cantidad de fenoles totales respecto a diferentes estándares, por ejemplo, Kuti y Konuru (2004), reportan como equivalentes de ácido clorogénico.

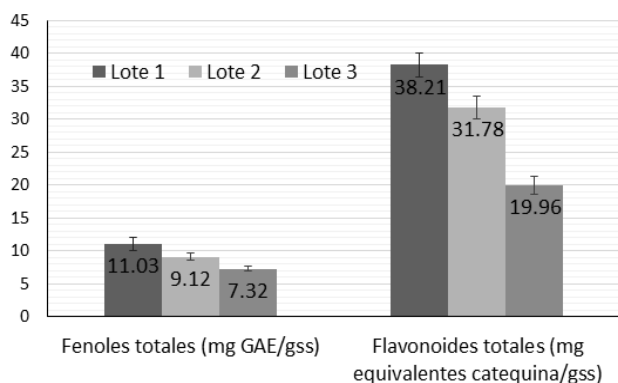


Figura 1 Fenoles y flavonoides totales en mg GAE y mg de catequina por gramo de sólido seco de чай en hojas (Lote 1), jugo (Lote 2) y polvo secado por aspersión (Lote 3).

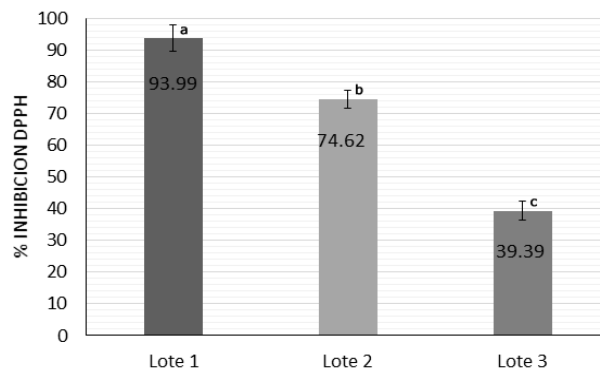


Figura 2 Porcentaje de inhibición del radical DPPH de hojas de чай (Lote 1), jugo (Lote 2) y polvo secado por aspersión (Lote 3).

El contenido de flavonoides totales expresado en mg de catequina por g de sólido seco de чай se comparó con lo reportado en otros estudios

Loarca-Piña *et al.* (2004), reportaron 42.7 ± 3.7 mg catequina/g de extracto seco, en este trabajo se encontraron 38.21 ± 1.75 , 31.78 ± 1.71 y 19.96 ± 1.44 mg equivalentes de catequina/g de sólido seco para hojas, jugo y polvo respectivamente. Datos similares reporta Kuti y Konuru (2004), que obtienen 44.7 ± 1.9 mg /g de чай. Ambos restudios reportan un contenido ligeramente mayor al encontrado en este trabajo, por lo que se puede apreciar, hay una tendencia a disminuir el contenido de flavonoides mientras mayor es el procesamiento de la materia prima. Jiménez-Arellanes *et al.* (2014), sólo reporta la presencia de catequina en la чай, aunque no especifican qué cantidad; lo mismo sucede con Jimoh *et al.* (2009) quienes reportan que la чай contiene un 6% de flavonoides.

En la Figura 2 se observa la tendencia a disminuir el % de inhibición del radical DPPH de cada lote analizado, esto puede ser por la cantidad de compuestos antioxidantes presentes en la hoja de чай y su deterioro por el procesamiento a la que es sometida. La exposición a fuentes de calor, la ruptura mecánica por velocidad de molienda y la exposición al medio pueden ser factores de promoción de pérdida de la capacidad antioxidante total, sin embargo, se puede apreciar en los tres análisis que a pesar de la disminución de los compuestos analizados, se conserva una cantidad considerable que podría sugerir que el polvo secado por aspersión utilizado para la preparación de bebidas a base de чай, de acuerdo a la metodología propuesta, puede ayudar a la prevención de enfermedades y puede contribuir a la disminución en el consumo de bebidas azucaradas.

Conclusiones

El jugo de чай (*Cnidoscylus chayamansa* Mc. Vaugh) en polvo obtenido presenta alto potencial antioxidante el cual está asociado a sustanciales beneficios a la salud, por lo que su producción a nivel industrial es deseable de llevar a cabo. Se recomienda la identificación de los compuestos asociados al beneficio a la salud.

Bibliografía

- Dewanto, V., Wu, X., Adom, K. y Lui, R., 2002, 'Thermal processing enhances the nutritional value of tomatoes by increasing total antioxidant activity. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, Vol. 50, pp. 3010–3014.
- Espinoza-Briones, M.C y Herrera-Hernández, E.C. 2003, 'Planta Productora de Polvos Solubles (Guayaba)', Tesis, Universidad Autónoma Metropolitana Iztapalapa.
- García-Rodríguez, R.V., Gutiérrez-Rebolledo, G.A., Méndez-Bolaina, E., Sánchez-Medina, A., Maldonado-Saavedra, O., Domínguez-Ortiz, M.A., Vázquez-Hernández, 2014, '*Cnidioscolus chayamansa* Mc Vaugh, an important antioxidant, anti-inflammatory and cardio-protective plant used in Mexico, *Journal of Ethnopharmacology*, Vol. 151, pp. 937–943.
- Jimoh, F. O., Babalola, S.A. y Yakubu, M.T., 2009, 'Assessment of the antioxidant potential of *Cnidioscolous chayamansa*.' *Pharmaceutical Biology*, Vol. 47, Num. 9, pp.903–909
- Kuti J.O. y Torres, E.S. 1996, 'Potential nutritional and health benefits of three spinach. In: J. Janick (ed.), *Progress in new crops*. ASHS Press, Arlington, VA.
- Kuti, J.O. y Konoru, H.B., 2004, 'Antioxidant Capacity and Phenolic Content in Leaf Extracts of Tree Spinach (*Cnidioscolus* spp.)'. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, Vol. 52, pp. 117-121.
- Loarca-Piña, M., Mendoza, S., y Reynoso, R., 2010, 'Antioxidant, Antimutagenic, and Antidiabetic Activities of Edible Leaves from *Cnidioscolus chayamansa* Mc. Vaughl'. *Journal of Food Science*, Vol. 75, Num. 2, pp. H68-H72.
- Miliauskas, G., Venskutonis, P.R. y Van-Beek, T.A., 2004, 'Screening of radical scavenging activity of some medicinal and aromatic plant extracts.' *Food Chemistry*, Vol 85., pp. 231.237.
- Palos-Suarez, G.M. 2007, 'Evaluación de la actividad antioxidante de la chaya (*Cnidioscolus chayamansa*) en un modelo experimental de diabetes en ratas Wistar.' Tesis de Maestría, CICATA-IPN.
- Rekha, C., Poornima, G., Manasa, M., Abhipsa, V., Pavithra Devi, J., Vija y Kumar, H T. y Prashith-Kekuda, T R. 'Ascorbic Acid, Total Phenol Content and Antioxidant Activity of Fresh Juices of Four Ripe and Unripe Citrus Fruits.' *Chemical Science Transactions*, Vol 1, Núm 2, pp. 303-310.
- Ross-Ibarra J. y Molina-Cruz A. 2002, 'The ethnobotany of chaya (*Cnidioscolus aconitifolius* ssp. *Aconitifolius breckon*)' a nutritious maya vegetable, *Economic Botany*, Vol. 56, número 4 pp 350-365.
- Singleton, V.L. y Rossi Jr, J.A. 1965. Colorimetry of total phenolics with phosphomolybdic phosphotungstic acid reagents. *American Journal of Enology and Viticulture*, Vol. 16, pp. 144-158.
- Soobrattee, M.A, Neergheen, V.S., Luximon-Rammaa, A., Aruomab, O.I. y Bahorun, T. 2005, 'Phenolics as potential antioxidant therapeutic agents: Mechanism and actions'. *Mutation Research*, Vol.579, pp 200–213.
- Toche, N. 2016, 'La investigación dice: no a las bebidas azucaradas', *El Economista*, 9 febrero.
- Valenzuela-Soto, R., Morales-Rubio, M.E., Verde-Star, M.J., Oranday-Cárdenas, A., Preciado-Rangel, P., González, J.A., y Esparza-Rivera, J.R., 2015, '*Cnidioscolus chayamansa* hidropónica orgánica y su capacidad hipoglucemiante, calidad nutraceutica y toxicidad, *Revista Mexicana de Ciencias Agrícolas*, Vol.6, Núm.4, pp. 815-825.

EVALUACIÓN DE LOS ANTIOXIDANTES PRESENTES EN LA SEMILLA DE MELÓN MEXICANO RESIDUAL (CUCUMIS MELO VAR. CANTALOUPE)

Lino Joel Reyes Trejo,^{1*} Deivy Yair Cárdenas Cerón,¹ Benito Reyes Trejo,² Diana Guerra Ramírez² y Holber Zuleta Prada²

¹Departamento de Química Orgánica, Facultad de Química, UNAM, Ciudad Universitaria, Delegación Coyoacán. 04510, D.F. México.

²Laboratorio de Productos Naturales, Área de Química, Departamento de Preparatoria Agrícola, Universidad Autónoma Chapingo. Km 38.5 Carretera México-Texcoco. 56230, Texcoco, Edo. de México, México. Tel. 01 (55) 5133-1108 Ext 5760.

*Autor principal (linoj23@yahoo.com.mx)

Se determinaron los polifenoles totales en extractos metanólicos de semilla de melón residual mexicano (Cucumis melo var. Cantaloupe) mediante el método de Folin-Ciocalteu. También se determinó la actividad antioxidante de los extractos de la semilla de melón desengrasada y sin desengrasar usando el reactivo DPPH, presentando valores similares de RDCS (9.87 y 9.33 respectivamente). El extracto con mayor capacidad antioxidante se empleó en las pruebas de estabilidad oxidativa y se concluyó que éste puede ser una alternativa natural viable al uso de antioxidantes sintéticos.

INTRODUCCIÓN

Los residuos sólidos contaminan al medio ambiente por lo que se han propuesto programas para reducir sus volúmenes. En algunos casos, los residuos sólidos orgánicos pueden ser considerados como un recurso a partir del cual pueden ser recuperados componentes de alto valor agregado que incluyen: aceites esenciales, compuestos polifenólicos, aceites comestibles, pigmentos, fibra dietética, enzimas, etc. Es común que los subproductos empleados como materia prima para la obtención de compuestos funcionales, tengan su origen en el procesamiento de frutas y vegetales como la uva, cítricos y mango, entre otros (Kuskoski *et al.* 2005). En el caso del melón, su producción en México se da principalmente en los estados de Durango, Coahuila, Sonora y Michoacán. En el año 2014 se produjeron 526,990 toneladas de este fruto (SIAP, 2014), de las cuales, entre el 10 y 20 % corresponde al residuo (cáscara y semilla), el cual podría ser destinado para la extracción de productos funcionales. Estudios recientes han encontrado que las semillas de melón de otros países contienen compuestos polifenólicos (Hajar, et al., 2010) los cuales podrían usarse como antioxidantes de origen natural. El presente trabajo tiene como objetivo principal; extraer, cuantificar y evaluar la actividad antioxidante de los polifenoles presentes en la semilla residual del melón, con el propósito de poder incorporar el extracto obtenido y usarlo como agente antioxidante en un aceite comestible.

MATERIAL Y MÉTODOS

Las semillas de melón provienen de los residuos de la Ciudad de México del periodo de junio-agosto de 2015, las cuales se lavaron, secaron a temperatura ambiente y se les efectuaron las pruebas de calidad. La semilla seca tuvo un proceso de molienda y se dividió en dos partes desengrasada y no desengrasada. Para el desengrasado se manejó hexano como disolvente y se aplicaron dos métodos Soxhlet y maceración. En el método de Soxhlet, se desengrasó por 18 horas continuas y por el método de maceración se dejó reposar la semilla molida con hexano a temperatura ambiente por una semana. Una vez ejecutado el desengrasado, se filtró para separar el bagazo o semilla desengrasada del hexano. Este último se destiló en un evaporador rotatorio para recuperar el hexano usado y cuantificar el aceite presente en la semilla.

Para la preparación de los extractos se pesaron 100 gramos de semilla molida adicionando 200 mL de una mezcla metanol-agua (80:20), enseguida se efectuó una extracción asistida por sonicación (Sonicador SperScientific modelo 10004) durante 60 minutos a 42 °C. Posteriormente se filtró y evaporó el disolvente

en un evaporador rotatorio, con el fin de obtener un extracto libre de disolvente. Posteriormente se efectuaron las pruebas con los extractos (desengrasado y sin desengrasar) para determinar los polifenoles totales y su capacidad antioxidante en un lector de microplacas marca BioTek modelo Synergy 2 con dispensadores automáticos, empleando espectroscopía UV-visible. Finalmente, se comparó el efecto antioxidante del extracto contra un agente antioxidante de origen sintético BHT, efectuando un monitoreo por espacio de 35 días, considerando los parámetros: Índice de acidez, índice de yodo e índice de peróxidos.

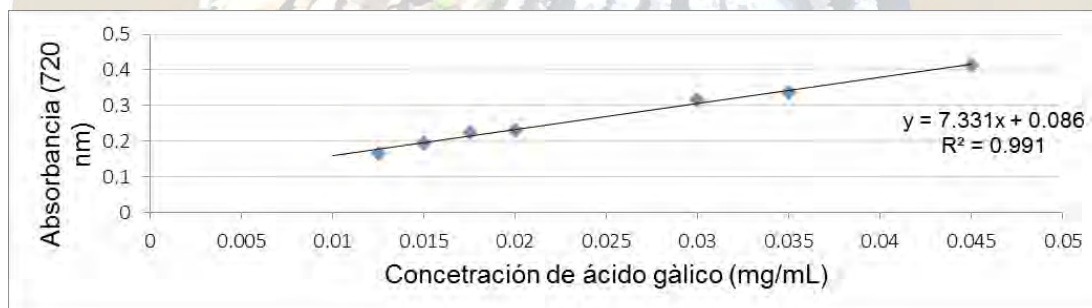
RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Pruebas de calidad

Las semillas de melón mostraron una coloración amarilla, teniendo una forma ovalada, presentando una superficie lisa, con un peso de 0.0343 ± 0.005 g, un largo 1.04 ± 0.07 cm, ancho 0.44 ± 0.04 cm, grueso 0.16 ± 0.04 cm. El porcentaje de humedad fue de $21.49 \pm 0.98\%$ y el de aceite $21.5 \pm 0.98\%$, este último es similar al reportado para semillas de melón de origen Brasileño, 25.74 ± 0.98 (Bora, Narain, & M., 2000).

Cuantificación de polifenoles totales

Se realizó la cuantificación de polifenoles totales presentes en los extractos metanólicos de semilla de melón usando el método de Folin-Ciocalteu (Siddhuraju et al, 2007), empleando la ecuación de la curva patrón que se muestra en las Gráfica 1, expresado en equivalentes de ácido gálico (EAG) por gramo de muestra de semilla seca. El valor obtenido para el extracto desengrasado fue de 0.0032 mg EAG/g de extracto, mientras que el extracto no desengrasado fue de 0.0018 mg EAG/g de extracto. Estos valores son muy pequeños comparados con el reportado para semilla de melón de Malasia, 2.85 mg EAG/g de extracto, (Hajar, et al., 2010).



Gráfica 1. Curva patrón de ácido gálico para la cuantificación de polifenoles totales en metanol

Evaluación de la actividad antioxidante con DPPH

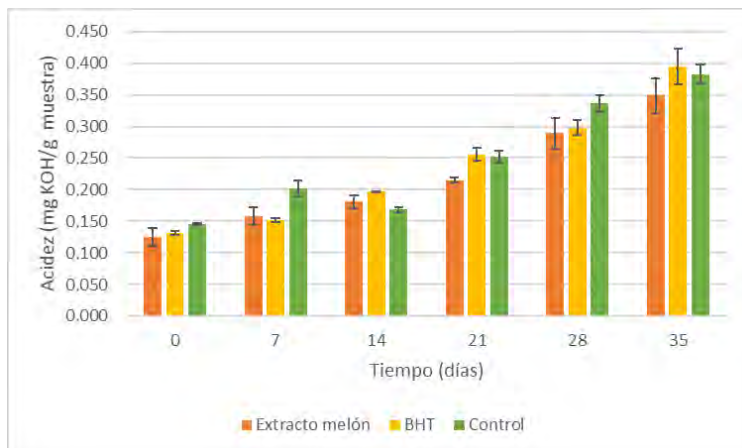
La actividad antioxidante de los extractos de las semillas se debe a las actividades individuales y combinadas de los compuestos fenólicos, debido a esto, se llevó a cabo la determinación de la actividad antioxidante en los extractos obtenidos usando el reactivo de DPPH. Esta prueba se efectuó como ensayo de alto rendimiento para evaluar la capacidad de captación de radicales libres (RDSC por sus siglas en inglés) de los extractos (Cheng, et al., 2006). Los valores obtenidos de RDSC fueron: 9.871 para extracto desengrasado y 9.330 para el extracto sin desengrasar. Estos valores son muy inferiores a los reportados para extractos de semillas de melón de Malasia, 37.37 , (Hajar, et al., 2010). Estas variaciones podrían tener su origen en el método de extracción, lugar de cultivo, clima, cosecha, madurez, etc.

El valor de RDSC más alto es el del extracto desengrasado, por esta razón, este extracto se empleará para realizar la evaluación de la actividad antioxidante en un aceite comercial (aceite de oliva extra virgen).

Evaluación de la estabilidad oxidativa del extracto

Se comparó la efectividad antioxidante del extracto de melón, con un antioxidante sintético (BHT) y un control (aceite de oliva extra virgen). Una de las pruebas realizadas es la de índice de acidez siendo una

medida intrínseca para medir la alteración hidrolítica de los triacilglicérols del aceite por acción de las lipasas, lo cual da inicio a las reacciones de enranciamiento. En la gráfica 2 se distingue el efecto del extracto comparado con el control durante toda la prueba, para un análisis detallado, en el día 35 se realizó una prueba estadística por Tukey con un nivel de significancia de 0.05% en la cual se concluye que el BHT no presentan una diferencia significativa en su efecto antioxidante con respecto al control. En el caso del extracto de semilla de melón, se observó si fue observada una diferencia significativa con respecto al control. Esto indica que el extracto estudiado si retarda la etapa de iniciación, en la cual se generan los radicales libres que promueven la etapa de propagación, en la cual ya no actúan los antioxidantes.



Gráfica 2. Índice de acidez de las diferentes muestras a través del tiempo usando como control aceite de oliva extravirgen, aceite de oliva extra virgen adicionado con 150 ppm del extracto de semilla de melón y aceite de oliva con 150 ppm BHT (butilhidroxitolueno) a temperatura de 60°C.

Conclusiones

Se estudió el extracto metanólico de semilla de melón residual mexicano (*Cucumis melo* var. cantaloupe) como posible fuente de antioxidantes de origen natural. En la prueba de polifenoles totales se encontró que el extracto desengrasado de metanol acuoso (80:20) presentó un valor de 0.0032 mg EAG/g de extracto, mientras que el extracto sin desengrasar fue de 0.0018 mg EAG/g de extracto. En la evaluación de la actividad antioxidante los extractos estudiados presentaron un valor similar de RDSC: 9.871 para extracto desengrasado y 9.330 para el extracto sin desengrasar. El extracto semilla de melón mexicano residual puede ser una alternativa natural al uso de antioxidantes sintéticos, ya que su prueba de estabilidad oxidativa demostró retardar la etapa de iniciación, generadora de radicales libres.

Bibliografía

- Bora, P., Narain, N. & M., L., (2000). Characterization of the seed oils of some commercial cultivars of melon. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 102: 266-269.
- Cheng, Z., Moore, J. & Yu, L., (2006). High-throughput relative DPPH radical scavenging capacity assay. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 54: 7429-7436.
- Hajar, I., Kim, C. & Abdalbasit, M., (2010). Phenolic content and antioxidant activity of cantaloupe (*cucumis melo*). *Food Chemistry*, 119: 643-644.
- Kuskoki, E. et al., (2005) Aplicacion de diversos métodos químicos para detrmnar actividad antioxidante en pulpa de frutos. *Ciencia y Tecnología de Alimentos*, 8: 726-728.
- SIAP, 2014. *Servicio de Información Agroalimentaria y Pesquera*. [En línea] Available at: <http://www.siap.gob.mx/cierre-de-la-produccion-agricola-por-estado/> [Último acceso: 14 Junio 2016].
- Siddhuraju, P., (2007) Antioxidant activity of polyphenolic compounds extracted from defatted raw and dry heated *Tamarindus indica* seed coat. *Food science and technology*, 40: 982-990.

TAMIZAJE FITOQUÍMICO EN MIMOSA (*ACACIA SALIGNA*), TEJOCOTE (*CRATAEGUS PUBESCENS*), COSTILLA DE VACA (*ATRIPLEX NUMMULARIA*) Y PALO DULCE (*EYSENHARDTIA POLYSTACHYA*) EN LA ÉPOCA DE LLUVIA, EN EL ESTADO DE MÉXICO.

Camacho- Morfín Deneb¹, Maldonado Bello Monserrat y Morfín-Loyden Lilián¹.

Dpto. de Ciencias Pecuarias. Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán. Campo 4. Universidad Nacional Autónoma de México. Cuautitlán Izcalli, México. C.P. 54500. morfinde@yahoo.com¹

Resumen

Se realizó un tamizaje fitoquímico en hojas y tallos comestibles de mimosa (*Acacia saligna*), tejocote (*Crataegus pubescens*), costilla de vaca (*Atriplex nummularia*) y palo dulce (*Eysenhardtia polystachya*) con el fin de detectar la presencia de taninos condensados, glucósidos cianogénicos, nitratos, nitritos, saponinas y alcaloides, al final de la época de lluvia. Se concluye que, en cuanto a los tóxicos estudiados, palo dulce no presentó ninguno y costilla de vaca presentó mayor variedad de estos en hojas. Se agradece el apoyo del proyecto PAPIIME PE 207714.

Introducción

En el Estado de México se han reportado alrededor de 150 especies leñosas (Gobierno del Estado de México, 2009), las cuales son importantes en los ecosistemas de las diferentes zonas ecológicas del estado; además, se consideran como recursos de uso múltiple, debido a su potencial de uso en la reforestación, para equilibrar el ecosistema, como fuente de madera, sombra y para la alimentación animal, entre otros. Sin embargo, existe desconocimiento en cuanto a los tóxicos que presentan; lo cual podría impedir la inclusión de estas especies en la dieta de los animales; por lo anterior el objetivo del presente trabajo fue realizar un tamizaje fitoquímico a mimosa, tejocote, costilla de vaca y palo dulce, con el fin de detectar la presencia de tóxicos.

Materiales y métodos

Los muestreos se llevaron a cabo en parcelas de leñosas forrajeras, ubicadas en el jardín de introducción de árboles forrajeros, de la Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán, UNAM; la cual está situada a los 19° 41' de latitud Norte y 99° 11' de longitud Oeste. La zona posee un clima templado subhúmedo, con una precipitación promedio de 114.17 mm y una temperatura media de 15.5°C (CONAGUA, 2015).

Se muestrearon al azar, con una frecuencia de 18 días, ramas comestibles de mimosa (*Acacia saligna*), tejocote (*Crataegus pubescens*), costilla de vaca (*Atriplex nummularia*) y palo dulce (*Eysenhardtia polystachya*), entre agosto y octubre del 2015. En cada muestreo se recolectó información en cuanto a la etapa fenológica que se encontraba cada especie; para lo cual, se observaron en promedio 10 individuos de cada una, con objeto de obtener información de presencia de vainas en desarrollo, maduras, así como color de hojas, presencia o ausencia de folíolos, presencia de semillas, frutos o flores. Las ramas colectadas se colocaron en bolsas de plástico y se trasladaron en un máximo de media hora al Laboratorio de Bromatología de la FES-C UNAM, en el campo 4. En el laboratorio se procedió a separar cada especie en hojas y tallos, con lo cual se obtuvieron submuestras (hojas y tallos).

Las pruebas se realizaron en el material fresco de cada submuestra y se determinó cualitativamente la presencia de taninos condensados, por el método de la vainillina-HCl (Price *et al* 1978), de glucósidos cianogénicos, por la reacción con papel picrosódico (Essers, 1995), nitratos por reacción con difenilamina (Kolthoff, 1933) nitritos, por reacción con alfa-naftilamina (AOAC, 1975) saponinas, por la formación de espuma (Méndez, 2005) y alcaloides, por el reactivo de Dragendorff (Vinueza, 2014). Las pruebas se realizaron por triplicado en presencia de un patrón para cada tóxico. Los resultados se expresaron en términos de presencia (+) o ausencia (-).

Resultados y discusión

En el cuadro 1 se presentan los resultados de la presencia de los tóxicos estudiados en las cuatro leñosas; destaca que se encontró taninos condensados en mimosa y tejocote, resultados que son consistentes con lo

reportado por Meneses *et.al.* (2012) y Furey *et.al.* (2008) respectivamente. Lo anterior, podría implicar que dichas especies pudieran tener un bajo consumo ya que los taninos pueden provocar astringencia en los animales; en el caso de *Atriplex nummularia*, presentó nitratos, alcaloides y glucósidos cianogénicos; la presencia de éstos tóxicos en *A. nummularia* podría implicar que la especie no pueda utilizarse como dieta única, sino que sea utilizada como parte de las dietas rumiantes (Salem *et.al.*, 2010). La detección de saponinas en especies forrajeras no es deseable en altas cantidades, debido a que se ha reportado que ocasionan sabor amargo, lo cual también disminuiría el consumo (García, 2004). Lo anterior podría implicar que las hojas de *Acacia saligna* y de *Atriplex nummularia* tuvieran consumos bajos por la presencia de saponinas; además, es importante considerar que dichos compuestos presentan efecto hemolítico en los eritrocitos (Cheeke, 1971); sin embargo, serían necesarios mayores estudios con el fin de determinar si esto se presenta en los animales. En cuanto a palo dulce, la ausencia de compuestos tóxicos podría implicar que fuera una especie de alta palatabilidad e inocua, en cuanto a los tóxicos estudiados. Con la información obtenida, en cuanto a la presencia de los tóxicos, se podrían cuantificar con el fin de determinar si los niveles que presentan podrían afectar la salud de los animales.

4. Conclusiones

Atriplex nummularia presentó una mayor diversidad de los tóxicos estudiados, mientras que en *Eysenhardtia polystachya* no se encontró ninguno. Además, es necesario realizar determinaciones cuantitativas para conocer si la presencia de los tóxicos identificados resulta un factor limitante para la inclusión de las especies estudiadas en dietas para consumo de rumiantes.

5. Bibliografía

- AOAC. Association of Official Analytical Chemists. 1975. Official Methods of Analysis.
- Comisión Nacional del AGUA, 2015. Resúmenes mensuales de temperatura y lluvia, disponible en http://smn.cna.gob.mx/index.php?option=com_content&view=article&id=12&Itemid=112, consultado por última vez el 31 de octubre, 2015
- García, DE, 2004 Principales factores antinutricionales de las leguminosas forrajeras y sus formas de cuantificación. Pastos y Forrajes, Vol. 27, No. 2, pp.101-115
- Furey A, Tassell M, 2008, Towards a systematic scientific approach in the assessment of efficacy of an herbal preparation: Hawthorn (*Crataegus* spp), European Journal of Heart Failure Vol. 10, No. 12, pp. 1153-1157
- Essers, A, 1995, Removal of cyanogens from cassava roots. Studies on domestic sun-drying and solid-substrate fermentation in rural Africa, Uganda, Ed. SISN, p.91
- Gobierno del Estado de México, 2009, La diversidad biológica del Estado de México estudio de estado, Secretaría del Medio Ambiente, p.238
- Kolthoff, I, (1933), Diphenylamine Sulfonic Acid as a Reagent for the Colorimetric Determination of Nitrates, Communication From The School Of Chemistry Of The University Of Minnesota, Vol. 55, pp. 1448, 1449
- Méndez, A. 2005 Evaluación de métodos de extracción de saponinas de los residuos del beneficio del fique Quitíán; Tesis, Universidad. Industrial de Santander, Facultad de Ingenierías Físicoquímicas
- Meneses R, Raul, Olivares V, Yohana, Martinoli S, Milenko, & Flores P, Hugo. 2012. Effect of feeding *Acacia saligna* (Labill.) H.L. Wendl. on goats stabled during late pregnancy and lactation. Chilean journal of agricultural research, Vol. 72. No. 4, 550-555.
- Price M, Van Scoyoc S, Butler, L 1978. A critical evaluation of the vanillin reaction as an assay for Tannin Sorghum Grain, Journal of Agriculture and Food Chemistry. Volumen 26, No.5, pp.1214-1218
- Salem HB, Norma HC, Nefzaoui A, Mayberry DE, Pearce KL, Revell, DK, 2010, Potential use of oldman saltbush (*Atriplex nummularia* Lindl.) in sheep and goat feeding, Small Ruminant Research, Vol. 91, No. 1, pp. 13-28

Vinueza, A, 2014, Tamizaje fitoquímico e identificación de alcaloides de *Phaedranassa schizantha* Baker, Tesis, Escuela Superior Politécnica De Chimborazo, Facultad De Ciencias, Ecuador, pp. 20, 21

Cuadro 1. Tamizaje fitoquímico de tallos y hojas de Mimosa (*Acacia saligna*), Costilla de vaca (*Atriplex nummularia*), Palo dulce (*Eysenhardtia polystachya*), Tejocote (*Crataegus pubescens*) colectados en el jardín de introducción de especies leñosas forrajeras de la FES-C UNAM en Cuautitlán Izcalli, México, en el periodo de lluvia.

Especie	Muestreo (día)	Etapa fenológica	Parte de la planta	TC	GC	NO ₃	NO ₂	ALC	SAP
Mimosa (<i>Acacia saligna</i>)	0	Floración	Hojas	+	-	-	-	-	+
			Tallo	+	-	-	-	-	-
	18	Floración	Hojas	+	-	-	-	-	+
			Tallo	+	-	-	-	-	-
	36	Floración	Hojas	+	-	-	-	-	+
			Tallo	+	-	-	-	-	-
Costilla de vaca (<i>Atriplex nummularia</i>)	0	Prefloración	Hojas	-	+	+	-	+	+
			Tallo	-	-	+	-	+	+
	18	Floración	Hojas	-	+	+	-	+	+
			Tallo	-	-	+	-	+	+
	36	Floración	Hojas	-	+	+	-	+	+
			Tallo	-	-	+	-	+	+
Palo dulce (<i>Eysenhardtia polystachya</i>)	0	Madurez	Hojas	-	-	-	-	-	-
			Tallo	-	-	-	-	-	-
	18	Senescencia	Hojas	-	-	-	-	-	-
			Tallo	-	-	-	-	-	-
	36	Senescencia	Hojas	-	-	-	-	-	-
			Tallo	-	-	-	-	-	-
Tejocote (<i>Crataegus pubescens</i>)	0	Fructificación	Hojas	+	-	-	-	-	-
			Tallo	+	-	-	-	-	-
	18	Fructificación	Hojas	+	-	-	-	-	-
			Tallo	+	-	-	-	-	-
	36	Fructificación	Hojas	+	-	-	-	-	-
			Tallo	+	-	-	-	-	-

TC: Taninos condensados; GC: Glucósidos cianogénicos; NO₃: Nitratos; NO₂: nitritos; ALC: Alcaloides; SAP: Saponinas

CARACTERIZACIÓN FÍSICOQUÍMICA Y FITOQUÍMICA DE LA SEMILLA DE UVA RED GLOBO

María Gloria Cornelio Moreno¹, Rosa María García Martínez¹, Nelio Pastor Gómez²

¹Facultad de Químico Farmacobiología, UMSNH., ² Facultad de Ingeniería Civil, UMSNH. Morelia, Michoacán.

mary2477@hotmail.com, rmgarcim@umich.mx

Resumen

La semilla de uva red globo es uno de los principales residuos de la industria vinícola. La semilla de uva es rica en fuente de antioxidantes, fibra dietética, así como en ácidos grasos esenciales. Sus semillas contienen proantocianidinas, que son polifenoles oligoméricos o poliméricos de catequinas y leuco-antocianinas. La caracterización se realizó de acuerdo a la metodología del AOAC. El perfil de ácidos grasos por cromatografía de gases. Para polifenoles totales, mediante la técnica de folin-ciocalteu y la actividad antioxidante usando usando los radicales ABTS y DPPH.

Introducción

La semilla de uva constituye un subproducto de la industria vinícola que ha alcanzado una gran importancia, debido a su utilización como materia prima para la elaboración de suplementos nutricionales ya que poseen componentes con actividades antioxidantes, entre los que destacan la vitamina E, carotenoides, polifenoles, que exhiben igualmente propiedades anticarcinogénicas, antimutagénicas, antivirales (Nava, 2010). Las proantocianidinas (PACS) son oligómeros de alto peso molecular o polímeros de una unidad básica flavan-3-ol, y tienen un grado medio de polimerización de entre 4 y 11. Las mezclas de PACS de uvas son una combinación de dímeros, trímeros, tetrámeros, oligómeros y polímeros. la capacidad de reducción de las PACS es proporcional a su concentración más que a su grado de polimerización. Entre los polifenoles, la naturaleza polimérica de las proantocianidinas es única puesto que se unen, precipitan proteínas e inhiben las enzimas que intervienen en la degradación de los tejidos vasculares. Este trabajo es realizado para aprovechar uno de los desechos en la industria vinícola, la semilla de uva e investigar sus propiedades y componentes químicos del aceite, así como también los antioxidantes y fibra dietética y poder usarlo como aditivo en la elaboración de alimentos funcionales que brinden al consumidor un beneficio nutricional. Para tal efecto, se trabajó con la semilla de uva red globo. La uva es una de las mejores frutas que se consumen cotidianamente y que siempre se tienen a la mano comercialmente. Indudablemente este tipo de uva contiene enormes semillas y que los consumidores tienden a desechar tras comer la pulpa carnosas de sabor afrutado, desperdiciando así una gran cantidad de fitonutrientes que juegan un papel importante en la salud y la longevidad, impactando principalmente en el sistema cardiovascular, respiratorio, inmunológico, inflamatorio y en la prevención del cáncer de mama, próstata y colon.

Exposición

Se ha descrito que la pared celular de la semilla de uva contiene aproximadamente 90% en peso de polisacáridos y menos del 10% de proteínas. la celulosa y ácido poligalacturónico son los mayores constituyentes de la pared, cada uno responsable del 30- 40% del total de los polisacáridos que la componen (Paladino, 2008). Las semillas de uva corresponden a un 6% del peso total de la uva y están compuestas principalmente de agua (25-45%), compuestos glucídicos (34-36%), taninos (4-10%), compuestos nitrogenados (4-6,5%), minerales (2-4%), y lípidos (13-20%) (37) El 63% de los fenoles totales de las vides de variedades tintas se encuentra en las semillas, el 34% en las pieles y el 3% en el jugo (Zúñiga., 2005). Los extractos de uva son ricos en polifenoles, cuya estructura química les otorga propiedades antioxidantes. Los compuestos fenólicos son sustancias químicas que poseen un anillo aromático, benceno con uno o más grupos hidroxilos y derivados funcionales (ésteres, metil ásteres, glicósidos). La naturaleza de los polifenoles varía desde moléculas simples, como los ácidos fenólicos, hasta compuestos altamente polimerizados, como los taninos. La forma más común de encontrarlos en la naturaleza es en forma de glicósidos, siendo solubles en agua y solventes orgánicos. Los flavonoides, son los polifenoles más distribuidos en las plantas, son sustancias de bajo peso molecular que comparten el esqueleto común de difenilpiranos (Sánchez, *et al.*, 2012). Las semillas de uva contienen además de un 7% de fenoles complejos,

40% de fibra, 16% de aceite, 11% de proteínas, azúcares y sales minerales. El 63% de los fenoles totales de las vides de variedades tintas se encuentra en las semillas, el 34% en las pieles y el 3% en el jugo (Meyer y Hernández, 1970; Bourzeix *et al.*, 1986).

Material y métodos

Se realizó un análisis proximal de la semilla red globo de acuerdo a la metodología descrita en el AOAC. Para la cuantificación de la fibra dietética, usando la metodología enzimática de Prosky *et al.*, (1998). De la misma manera, se realizaron determinaciones propias de grasas y aceites de acuerdo a las técnicas descritas en el AOAC y por medio de cromatografía de gases se determinó el perfil de ácidos grasos.

A. Polifenoles extraíbles

Se utilizó la metodología de Folin-ciocalteu tomándose 40µL de la muestra. Por 2hr en obscuridad. La absorbancia se leyó a 765 nm en un Espectrofotómetro UV/Vis Smartec Plus marca Bio-Rad. La curva de calibración se realizó con ácido gálico. Los resultados fueron reportados como mg EAG/100g parte comestible.

B. Capacidad antioxidante. Método de captura de radicales DPPH

Se utilizó la metodología según Brand-Williams, y col. (1995). La cual consistió en tomar 3.8 ml de reactivo DPPH• 1,1-difenil-2-picril-hidrazilo a una concentración de 100 µmol Abs aporx. 1.100 y 200 µL del extracto de la muestra. La lectura de la absorbancia fue tomada cada minuto durante los primeros seis, posteriormente a los 30 y 60 minutos. Para la curva de calibración se utilizó como estándar Trolox de 0-1500 µmol. Los resultados fueron reportados como µmol ET/100g muestra y porcentaje de inhibición utilizando la ecuación:

$$\text{Porcentaje de inhibición} = \frac{\text{Absorbancia inicial} - \text{Absorbancia final}}{\text{Absorbancia inicial}} * 100$$

C. Capacidad antioxidante. Actividad antiradicalaria ABTS

Se tomó 30 µL de la solución de extracción y se mezcló con 970 µL del ión ABTS•+. Las lecturas fueron tomadas cada minuto hasta el minuto 7. Se realizó en oscuridad. Para la curva de calibración se utilizó una concentración de 0 a 1500 µmol de Trolox como estándar (Re *et al.*, 1999). Los resultados se reportaron en µmol Equivalentes a Trolox /100g y en porcentaje de inhibición, para éste último se utilizó la siguiente ecuación:

$$\text{Porcentaje de inhibición} = \frac{\text{Absorbancia inicial} - \text{Absorbancia final}}{\text{Absorbancia inicial}} * 100$$

Discusión de resultados

De acuerdo a los resultados obtenidos en el análisis proximal de la semilla de uva, se puede ver que la fibra dietética es uno de los componentes mayoritarios, de los cuales el 37.85% corresponde a fibra soluble (FS) y el 15.87% de fibra insoluble (FI). La FS está constituida principalmente por pectinas, gomas y mucílagos. Este tipo de fibra se considera como el componente más abundante presente en la fracción de fibra de diferentes vegetales, semillas y cereales, y tiene gran importancia fisiológica al verse directamente involucrada en la reducción de glucosa y colesterol sanguíneo (Nelson, 2001). El porcentaje de humedad dio por resultado 7.75%. Este es similar al obtenido por Rubio, *et al* (2009); quienes reportan un contenido de humedad del 7% en las semillas. Toro *et al* (2012), reportaron un contenido de humedad del 13.71%; mientras que Núñez (2009) obtuvo un 36 y 33% de humedad en dos variedades de semilla de uva. Cabe mencionar que nuestro resultado es favorable para mantener nuestra materia prima en buenas condiciones de conservación. Los lípidos se encontraron en el orden del 6.98%, la semilla de uva es una buena fuente importante en la extracción de aceite dado que se encuentran presentes AG esenciales como el omega 3 y omega 6 y que cardiovascularmente son benéficamente necesarios. En lo que respecta a cenizas, se obtuvo un 2.90 %, por otra parte, Núñez (2009) encontró 1.03% y 1.88% en dos variedades de semilla de uva. Dentro del porcentaje obtenido en esta investigación, los minerales correspondientes a la semilla de uva red globo son principalmente Ca, P, Mg y K. La proteína cuantificada fue de 9.22 %, mientras que Núñez (2009) reportó un 4.32 y 3.82% en semilla de uva. Esto implica que el contenido de proteínas en nuestras semillas es bastante alto. Los resultados de éste análisis se ven reflejados en la Tabla 1.

Tabla 1. Análisis proximal de la semilla red globo

DETERMINACIÓN	PORCENTAJE
HUMEDAD	7.75 %
CENIZAS	2.90 %
LIPIDOS	6.98 %
PROTEÍNA	9.22 %
FIBRA DIETÉTICA	53.72 %
FIBRA SOLUBLE	37.85 %
FIBRA INSOLUBLE	15.87 %
CARBOHIDRATOS TOTALES DIGESTIBLES	19.43 %

Previo al análisis químico, se procedió a la extracción del aceite mediante el método Soxhlet utilizando éter etílico por un tiempo de 18 horas. La semilla se molió hasta tener un tamaño de partícula mayor a 6 mm, el rendimiento obtenido fue de 6.16%. Se pudo observar que el tamaño de partícula fue un factor decisivo en el rendimiento dado que en comparación con otros autores han reportado desde un 12.35 % hasta un 16%. Los resultados del análisis del aceite extraído se pueden observar en la Tabla 2.

Tabla 2. Análisis químico del aceite de uva red globo

DETERMINACIONES	RESULTADOS
ÁCIDOS GRASOS ESÉNCIALES	85.55 %
OMEGA 3	17.07 %
OMEGA 6	68.49 %
INDICE DE PEROXIDOS	6.54 meq perox/kg muestra
INDICE DE YODO	63.41
RANCIDEZ	Negativo
ACIDEZ	0.25 % en ácido oleico

El análisis de ácidos grasos mediante un perfil cromatográfico es un método de gran utilidad para identificar la calidad de los aceites. El perfil de ácidos grasos se realizó también en una muestra de aceite de pepitas de uva grado comercial®. Los porcentajes de los ácidos grasos obtenidos de la semilla de uva red globo tuvieron coincidencia con los obtenidos en el aceite de uva comercial tal como el palmítico, esteárico, oleico y linoleico. En el aceite extraído de la semilla de uva se identificaron principalmente y con un porcentaje mayoritario el Oleico cis con 17% y el Linoleico con 68%, valores que se encuentran dentro de lo esperado.

Para cuantificación de polifenoles, se trabajó con semilla y el aceite extraído de semilla red globo. Los polifenoles fueron extraídos con un solvente orgánico, metanol, sin ninguna dilución. El tiempo de extracción fue de 24 h, y obteniendo un rendimiento de 273.13 mg EAG/g para la semilla de uva red globo; Paladino y Zuritz (2011) realizaron comparaciones con distintos solventes para la extracción polifenoles de semilla de *Vitis vinifera*, donde la extracción se realizó con agua a 90°C por 20 min y alcanzando 5.0 mg eq AG/g, y a las 3 h la cantidad extraída fue de 11.860 y a las 12 h fue de 12.87 mg eqAG/g.

Tabla 3. Polifenoles

	POLIFENOLES mg EAG/g
SEMILLA	273.13±24
ACEITE	171.69±19

Los métodos de determinación de la capacidad antioxidante se basan en comprobar cómo un agente oxidante induce daño oxidativo a un sustrato oxidable, daño que es inhibido o reducido en presencia de un antioxidante. Esta inhibición es proporcional a la actividad antioxidante del compuesto o la muestra. Por otra parte, hay ensayos que se basan en la cuantificación de los productos formados tras el proceso oxidativo. Los distintos métodos difieren en el agente oxidante, en el sustrato empleado, en la medida del punto final, y en la reacción. Los cromógenos más utilizados son ABTS y DPPH. En la Tabla 4, podemos ver el porcentaje de inhibición de la semilla de uva red globo para los dos cromógenos. En ésta se observa que hay mayor inhibición para ABTS con 97.82% que para DPPH con 86.09 %; para el aceite de semilla de uva se obtuvo el 96% y el 65.91%. Paiva y Sánchez (2013) reportan 51.57% para el mismo cromógeno en aceite de semilla de *vitis vinifera* de la variedad *Gross colman*. Esto se explica por la presencia de compuestos bioactivos como son los flavonoides. Los flavonoides son compuestos fenólicos constituyentes de la parte no energética de la dieta humana y que en un principio eran consideradas sustancias sin acción beneficiosa para la salud humana, pero más tarde se demostraron múltiples efectos positivos debido a su acción antioxidante y eliminadora de radicales libres. Así también, los antioxidantes protegen la calidad de un alimento y previenen su deterioro ocasionado por reacciones oxidativas.

Tabla 4. Porcentaje de inhibición de los radicales ABTS y DPPH

MUESTRA	% DE INHIBICIÓN ABTS	% DE INHIBICIÓN DPPH
SEMILLA	97.82±3.07 ^A	86.09±1.22 ^A
ACEITE	96.06±46.52 ^A	65.91±5.99 ^B

El uso del ion ABTS permite la medición de una gran variedad de antioxidante de carácter hidrofílico y lipofílico (Re *et al.*, 1999); y se basa en la decoloración del ion cromógeno ABTS^{•+} de color verde-azul correspondiente a la concentración de compuestos antioxidantes procedentes de la extracción de la muestra (Tirzitis y Bartosz, 2010). El aceite de semilla de uva red globo tuvo mayor capacidad antioxidante 154 $\mu\text{mol ET/g}$ para el radical ABTS, seguido de la semilla con 138 $\mu\text{mol ET/g}$. Para el radical DPPH, en el aceite se obtuvo 91.54 $\mu\text{mol ET/g}$, presentando un valor superior con relación a semilla de 86.70 $\mu\text{mol ET/g}$ (Tabla5).

Tabla 5. Capacidad antioxidante

MUESTRA	DPPH	ABTS
SEMILLA	86.70±16 ^A	138.21±5 ^A
ACEITE	91.54±8 ^B	154.93±10 ^B

Conclusión

De acuerdo a los resultados obtenidos, la fibra dietética es uno de los componentes mayoritarios presentes en la semilla de uva red globo, la fibra tiene funciones fisiológicas importantes tal como el buen funcionamiento del aparato digestivo así como la reducción de colesterol, triglicéridos y glucosa ayudando de esta manera a la prevención de enfermedades cardiovasculares. En cuanto a los resultados de la capacidad antioxidante e inhibición de los radicales libres analizados con DPPH Y ABTS de la semilla y del aceite extraído de la semilla, se pueden usar estas propiedades como aditivos alimenticios y cosméticos, de esta forma se establecería un aprovechamiento integral de la uva red globo.

Bibliografía

1. Bourzeix, M., Weyland, D., Heredia, N., & Desfeux, C. (1986). Etude des catéchine et des procyanidol de la grappe de rasin, du vinet d'autres dérivés de la vigne. Bulletin de l'O.I.V.
2. Brand-William, W., Cuvelier, M. E., & Berset, C. (1995). Use of a free radical method to evaluation antioxidant activity. LWT-Food Science and Technology 28(1), 25-30.
3. Meyer, J. y., & Hernández. (1970). Seed tannin extraction in *Cabernet sauvignon*. Journal of Enology and Viticulture Vol.21,n°4, 184-188.
4. Nava H. (2010). Physicochemical characterization of grape (*Vitis vinifera*), seed oil by solvent cold extracted. Instituto de Química y Tecnología. Facultad de Agronomía. Universidad Central de Venezuela. Maracay. Venezuela.27: 270-288.
5. Nelson., A. (2001). High-Fiber Ingredient. America Asociación of Cereal Chemist, Minneapolis, MN,USA. 3.
6. Paladino, S. C. (2008). Actividad antioxidante de los compuestos fenólicos contenidos en las semillas de la vid (*Vitis vinifera* 1). España: Tesis de Master Universidades Nacionales de Cuyo, La Rioja. Sede Mendoza: Facultad de Ciencias Agrarias-UN Cuyo.
7. Prosky, L. A. (1998). Determination of Insoluble, and Total Dietary Fiber in Food and Products. Interlaboratory Study. Journal of the Association of Official Analytical Chemists, 71: , 1018-23.
8. Re, R., Pallegriani, N., Proteggente, A., Pannala, A., Yang, M., & Rice-Evans, C. (1999). Atioxidant activity applying an improved ABTS radical cation decolorization assay. Free radical biology y medicine, 26(9-10), 1231-1237.
9. Rubio, M., Alvarez Ortiz, M., Alvarruiz, A., Fernandez, E., & Pardo, J. E. (2009). Caractetization of Oil Ontained from Grape Seeds Collected diring Berry Devepment. Ecuela Técnica Superior de Ingenieros Agronomos, Universidad de Castilla-Lamanca, Spain.J. Agric. Food Chem, 57, 2812-15.
10. Sánchez, T., Cortés, C., Maldonado, N., Padilla, J., Garcia, P., González, E., y otros. (2012). Caracterización de la capacidad antioxidante y fisicoquímica del germoplasma de guayaba de pulpa rosa. Simposium en Biotecnología Alimentaria y Ambiental. Morelia Michoacán, México .
11. Tirzitis, G., & Bartosz, G. (2009). Determination of antiradical and antioxidant activity: basic principles and new insights. Acta Biochim 57, 139-42.
12. Toro Zapata, N., & Suárez Osorio, L. (2012). Obtención y Caracterización del Aceite de las semillas de *Vitis labrusca* L. (Uva Isabella) y evaluación antioxidante.
13. Zuñiga, M. C. (2005). Caracterizacion de fibra dietaria en orujo y capacidad antioxidante en vino, hollejo y semilla de uva. Proyecto de grado Universidad de Chile.Facultad de ciencias agronómicas. Escuela de agronomia. Santiago, Chile.

ELABORACIÓN DE EXTRUIDOS A BASE DE FRUTA DESHIDRATADA Y EVALUACIÓN DE SU CONTENIDO NUTRIMENTAL

Gloria Elizalde¹, Rosa María García¹, Jesús Mejía¹

¹ Facultad de Químico Farmacobiología, UMSNH.

airogl_elizalde@hotmail.com, rmgarcim@umich.mx

Resumen

El concepto básico del presente trabajo, es transformar un recurso natural como es la fruta en un producto comercial en forma extruida. Alterando su estructura física a través del rebanado, pelado, deshidratación, molienda y extruido, buscando conservar sus propiedades nutricionales y estabilidad del producto. Los extruidos conservaron su valor nutricional, destacándose el aporte de fibra y bajo contenido energético de lípidos. El análisis nutricional y de precios, permite concluir que los extruidos de fruta son potencialmente un buen producto para incidir en el mercado comercial.

Introducción

La demanda de alimentos inocuos y nutritivos es cada vez mayor en el mundo ya que los problemas de salud, tales como obesidad, diabetes, anemia y enfermedades del corazón van en constante aumento. Los productos extruidos han tenido gran aceptación en la población y los encontramos principalmente en productos comerciales y de alto contenido calórico. Nuestro objetivo es transformar un recurso natural como es la fruta en un producto comercial en forma extruida, desarrollando productos con un buen valor nutricional y de bajo valor energético, considerando como materia prima la gran variedad de frutas, que existen en nuestro estado de Michoacán como la fresa, piña, mango, manzana y plátano.

Exposición

La palabra extrudir proviene del latín “*extrudere*” y significa empujar o presionar hacia afuera, expeler o expulsar. La extrusión se define como un proceso que involucra el transporte de un material bajo ciertas condiciones controladas, forzándolo a pasar por una boquilla de una dada geometría y con un caudal masivo pre-establecido. Durante este transporte se produce la cocción parcial o total de los componentes de la mezcla (Hauck and Huber, 1989). Los procesos de extrusión y los equipos de extrusión fueron desarrollados simultáneamente en varias industrias y países durante los dos últimos siglos. Básicamente sus usos fueron para procesar materiales viscosos como plásticos, hules y alimentos tal como las pastas de trigo (Brauna, 2002).

En botánica, el fruto es el órgano procedente de la flor o de partes de ella que contiene a las semillas, hasta que maduran y luego contribuye a diseminarlas. Los cambios asociados con el proceso de maduración en la fruta de manera general son principalmente los cambios en la piel, pulpa fresca, la respiración y transpiración durante el preclimaterio, climaterio y postclimaterio (Dimitri, 1987 y González, 2009).

El agua es el principal componente de la fruta. Aproximadamente por cada 100 gramos de fruta, consumimos 80 a 90 gramos de agua (Simmonds, 2009). Los azúcares o hidratos de carbono simples como la fructosa, glucosa, sacarosa confieren el sabor dulce a las frutas maduras y suponen un 5-18% del peso de la porción comestible (Gray, 2003 y Brouns *et al*, 2005). El valor plástico viene dado en función de su contenido en proteínas, que habitualmente representa menos del 1% del peso fresco de las frutas. Cada 100 gramos de fruta suponen consumir alrededor de 2 gramos de fibra. Los componentes de la fibra vegetal en las frutas son principalmente pectinas y hemicelulosas. Grasas y aceites, su contenido es casi inapreciable o insignificante (0.1-0.5%). Las frutas nos aportan grandes cantidades de vitaminas especialmente betacarotenos, poderosos antioxidantes que protegen las mucosas y la piel, destaca el contenido de vitamina C y de provitamina A, ambas de acción antioxidante. En menor proporción se encuentran otras vitaminas del grupo B solubles en agua, biotina y ácido pantoténico. Son ricas en potasio, magnesio, hierro y calcio (López y Suárez, 2005). Elementos fitoquímicos (colorantes, aromas y compuestos fenólicos) a pesar de estar presentes en muy bajas concentraciones, influyen decisivamente en la aceptación y apetencia por las frutas y muchos de ellos son antioxidantes (Perla, *et al* 2012 y Newell-Mc Gloughlin, 2010).

Materiales y Métodos

Para el desarrollo experimental se trabajó con frutas tradicionales adquiridas en el Mercado de Abastos de la ciudad de Morelia, Mich. Las frutas se seleccionaron en estado alimonado, en seguida se lavaron y desinfectaron con una solución de hipoclorito de sodio al 13% por 5 minutos. Dependiendo del tipo de fruta se peló; como en el caso de la piña, mango y plátano, la fresa solamente se despató y la manzana se descorazonó. El rebanado se realizó en forma perpendicular al centro de la fruta en el caso de la piña y manzana, y paralelo a su centro el plátano y mango, en una rebanadora eléctrica con espesor de rebanada de 2mm. Para la fresa el corte fue en paralelo, pero por el tamaño de la fruta se realizó con cuchillo. La fruta se colocó en una solución de ácido cítrico al 6% por espacio de 3-5 minutos con la finalidad de inhibir la oxidación, a excepción de las frutas ácidas como la fresa y piña. Previo a la extrusión, la fruta se deshidrató en estufa a una temperatura 50-60°C. Se consideró el realizar deshidratados con humedades del 5, 10, 15, 20 y 30% de tal manera que permitiera determinar el rango de humedad que favorece el extruido. El proceso de extrusión se llevó a cabo en un extrusor de un tornillo de gusano helicoidal, cuchilla y dado de acero inoxidable con panel circular para la producción de extruido en forma de filamentos (churros) de 1cm de diámetro, motor de 1 caballo de fuerza. Se extruyó fruta en forma simple (sin insumos) para determinar los posibles cambios nutricionales durante el procesado. Posteriormente, los extruidos obtenidos fueron analizados fisicoquímicamente para evaluar su grado nutrimental. El análisis proximal se fundamentó en las técnicas establecidas del AOAC (Association of Oficial Analytical Chemists) así como, también por el AOCS (American Oil of Oficial Chemists Society). Se determinó también vitamina C usando el Método de Tillmans. Se cuantificaron los polifenoles por el método de Folin Ciocalteu.

Discusión de Resultados

Los resultados experimentales obtenidos en forma cualitativa, indicaron que la selección de la fruta es muy importante; en primera instancia la fruta debe encontrarse entre un 40 y 50% de la etapa del climaterio, es decir, cuando la fruta se dice que se encuentra alimonada debido a que nutrimentalmente las condiciones son óptimas y se facilita su manejo. El corte de la fruta en orejones, rompe el tejido celular y genera una superficie inestable químicamente que se estabiliza y se enriquece con vitamina C, al reaccionar con el ácido cítrico al que son sometidas. La curva representativa del proceso de deshidratación de la estufa, muestra las etapas de eliminación de H₂O a una temperatura de trabajo de 50–60°C (Gráfico 1). Se observa que durante las primeras 2 horas el contenido de humedad es del 70%, y representa la zona de precalentamiento. Este es el tiempo necesario para que toda el agua de la fruta, alcance la temperatura a la que se igualan la presión de vapor, con la del medio ambiente. Durante las siguientes cuatro horas se alcanzan valores de humedad del 35%, durante este periodo de tiempo las moléculas de agua en la superficie se evaporan con un flujo de masa constante, hasta alcanzar el punto conocido como humedad crítica para nuestra estufa. Esta no es una propiedad física de la naturaleza de la fruta y si del tamaño de las partículas que la forman y de las condiciones específicas del aire caliente utilizado en la deshidratación. Se continuó con el calentamiento durante otras 4 horas, en este periodo de tiempo se obtuvo la máxima deshidratación, que alcanzo valores de entre un 5 y 8%. Durante la eliminación de humedad de las muestras, se observaron cambios de un 40% de espesor y 25% de encogimiento de los orejones, la fruta mostro colores vivos y consistencia fibrosa, acentuándose el sabor dulce y ligeramente ácido.

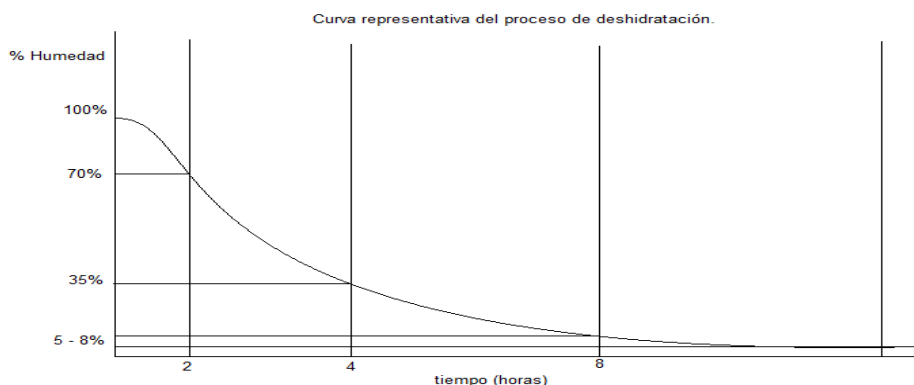


Gráfico 1. Curva representativa del proceso de deshidratación.

Para determinar el contenido de humedad adecuado para el extruido de la fruta se realizaron pruebas con muestras con contenidos de humedad de 5, 10, 15% y mayores al 20%. Las pruebas realizadas nos permitieron establecer que para la extrusión de fruta, los contenidos de humedad ≥ 10 y $\leq 20\%$ es favorable para obtener un extruido satisfactorio en forma cualitativa. Se realizó un panel de degustación de los extruidos, coincidiendo en que se tiene un producto de consistencia suave, colores atractivos, de sabor agrídulce y olor agradable. La preferencia de los extruidos para los panelistas fue en el siguiente orden; piña, fresa, mango, plátano y manzana.

En lo que respecta al análisis bromatológico, los resultados se encuentran concentrados en las Tablas 1 y 2. En la Tabla 1, la fresa y la piña natural presentan pHs de 3.3 y 3.2 respectivamente, aumentando a 3.5 y 3.8 en el deshidratado y de 3.4 y 3.6 en la fruta extruida. Lo interesante de esto, estriba en la capacidad de amortiguamiento a las reacciones de oxidación que presentan las muestras cítricas, debido a la presencia de la vitamina C. Los resultados obtenidos para la manzana, mango y plátano, en la tabla 5, similarmente presentan pH's de 4.0, 4.6 y 4.7 respectivamente, mostrando una disminución a 3.7, 3.9 y 3.7 en el deshidratado, atribuyéndose a la solución de estabilización con ácido cítrico, a la que se sometieron las muestras después del corte, finalmente se aprecia una ligera disminución posterior en los extruidos con pH's de 3.5, 3.8 y 3.6 atribuyéndose a que la extrusión, a el efecto de desnaturalización del deshidratado durante la molienda, el aumento de temperatura, y reacciones de hidrolisis. El parámetro de fibra es uno componentes de mayor importancia para este tipo de productos. Como se puede observar en los deshidratados y extruidos, los contenidos aumentan sustancialmente resaltando los valores de 1.10 como el más bajo para el plátano y de 6.60% para la piña, mismo comportamiento ocurre para el contenido inorgánico.

Tabla 1. Resultados de los análisis bromatológicos realizados en las frutas de fresa y piña

Parámetro	Fresa			Piña		
	Natural	Deshidratada	Extruida	Natural	Deshidratada	Extruida
Contenido energético	43 Kcal/100g	324.8 Kcal/100g	330.6 Kcal/100g	55.7 Kcal/100g	323.1 Kcal/100g	328.85 Kcal/100g
pH	3.3	3.5	3.4	3.2	3.8	3.6
Humedad en %	89.60	13.50	12.20	84.60	10.60	9.20
Carbohidratos	8.70	71.40	73.80	13.20	77.92	79.47
Fibra cruda	2.00	4.90	4.50	1.30	6.60	6.60
Proteína	0.70	4.40	3.90	0.50	2.10	2.00
Extracto etéreo	0.60	2.40	2.20	0.10	0.38	0.33
Cenizas	0.40	3.40	3.40	0.20	2.40	2.40

Tabla 2. Resultados de los análisis bromatológicos realizados en las frutas de manzana, mango y plátano

Parámetro	Manzana			Mango			Plátano		
	Natural	Deshidratada	Extruida	Natural	Deshidratada	Extruida	Natural	Deshidratada	Extruida
Contenido energético	66.2 Kcal/100g	346.8 Kcal/100g	350.8 Kcal/100g	64.1 Kcal/100g	312.45 Kcal/100g	319.11 Kcal/100g	134.6 Kcal/100g	341.7 Kcal/100g	344.75 Kcal/100g
pH	4.0	3.7	3.5	4.6	3.9	3.8	4.7	3.7	3.6
Humedad %	82	5.80	4.80	82,52	14.40	13.40	63.90	11.40	10.60

Carbohidratos	15.80	83.54	84,90	15.00	75.13	76.77	32.00	79.28	80.81
Fibra cruda	1.60	6.10	5.90	1.20	6.30	5.80	1.50	1.10	1.10
Proteína	0.30	1.00	1.00	0.80	1.70	1.60	1.20	5.20	4.50
Extracto etéreo	0.20	0.96	0.80	0.10	0.57	0.53	0.20	0.42	0.39
Cenizas	0.17	2.60	2.60	0.36	1.90	1.90	1.20	2.60	2.60

Para la textura, Los diferentes comportamientos que se observan son consecuencia en parte del tipo de fruta, del contenido de fibra, de la humedad y la resistencia superficial que poseen. Estos resultados se observan en la Tabla 3. Como se puede observar los valores de carga máxima y por lo tanto de fracturabilidad fluctúan entre 35.55N para fresa y 38.74N para la piña, que se consideran de consistencia suave y 75.33N para la manzana de consistencia de más del doble con respecto a la fresa y el plátano de 66.43N considerados como de mayor dureza.

Tabla 3. Resultados de la prueba de textura para los extruidos de fruta

Parámetro	Fresa	Manzana	Piña	Plátano	Mango
Ciclo 1 Dureza	35.55N	75.33N	38.74N	66.43N	57.68N
Deformación/Dureza	1.97mm	1.94mm	1.97mm	1.94mm	1.95mm
%Deformación/Dureza	3.90%	3,90%	3.90%	3.90%	3.90%
Adhesividad	0.10mJ	0.10mJ	1.20mJ	0.40mJ	0.00
Fracturabilidad (1% sensibilidad de carga)	35.55N	75.33N	38.78N	66.43	57.68N

Para el contenido de vitamina Cy % acidez titulable, los resultados se presentan en las Tablas 4 y 5. Los ácidos orgánicos presentes en las frutas influyen en el sabor, color y la estabilidad de las mismas. Los valores de acidez pueden ser muy variables dependiendo del tipo de fruta y ésta acidez representa a los ácidos orgánicos que se encuentran libres para este caso se expresa como ácido cítrico. Para el caso de la fresa y piña se encuentran disminuidos respecto al fruto natural probablemente por la desestabilización del cítrico con el aumento de la temperatura., no así para manzan, mango y plátano en donde cabe resaltar que previo al tratamiento fueron sometidas a una solución de ácido cítrico.

Tabla 4. Ácido Ascórbico

Fruta	Fresa	Manzana	Piña	Mango	Plátano
Natural	58.8 mg/100g	4.6 mg/100g	27.8 mg%100g	22.4 mg/100g	8.17 mg/100g
Deshidratada	54 mg/100g	21 mg/100g	16 mg/100g	24 mg/100g	21 mg/100g
Extruida	49 mg/100g	25 mg/100g	13 mg/100g	26 mg/100g	25 mg/100g

Tabla 5. Porcentaje de Acidez Titulable, como Ácido Cítrico.

Fruta	Fresa	Manzana	Piña	Mango	Plátano
Natural	1.36%	0.58%	0.55%	1.20%	0.50%
Deshidratada	1.09%	0.91%	0.54%	1.33%	0.88%
Extruida	1.06%	1.03%	0.49%	1.35%	0.92%

La concentración de polifenoles (Tabla 6) se ve afectada ligeramente en la fruta extruida respecto a la deshidratada, esto se debe al procesamiento ya que los polifenoles son muy fotosensibles y se descomponen fácilmente aunque el extrusor no alcanza altas temperaturas, sin embargo se debe al tipo de proceso. Por otro lado se observa que la manzana tiene mayor concentración de polifenoles esto se debe a que es tratada con ácido cítrico, seguida de la fresa ya que esta por naturaleza es rica en antioxidantes, en el caso del plátano y mango se muestra que tienen un contenido mayor al normal debido a que también son tratados con solución de ácido cítrico y por último la piña tiene una menor concentración ya que esta no es impregnada de ácido cítrico y por naturaleza esta fruta no es rica en antioxidantes.

Tabla 6. Antioxidantes (Polifenoles Totales)

Fruta	<i>Piña</i>	<i>Fresa</i>	<i>Mango</i>	<i>Plátano</i>	<i>Manzana</i>
Natural	1.95mg/100g	9.47mg/100g	0.99mg/100g	2.1mg/100g	6.2 mg/100g
Deshidratada	1.15mg/100g	9.02mg/100g	1.97mg/100g	2.8mg/100g	10.1mg/100g
Extruida	0.09mg/100g	8.73mg/100g	1.52mg/100g	1.9mg/100g	9.48mg/100g

Conclusiones

La producción de extruidos de fruta natural, conservan sus propiedades nutricionales, ante el procesamiento de deshidratación, molienda y extrusión. El aporte nutricional en general, es superior a las frituras comerciales, debido a que su procesamiento e insumos se apegan a las condiciones más naturales. A este tipo de productos, los podemos considerar como alimentos funcionales ya que presentan una cantidad suficiente de fibra dietética, componente importante biológica y funcionalmente. La posición geográfica de nuestro estado de Michoacán, es rico en la producción de frutas lo cual permite la innovación y el desarrollo de una amplia variedad de estos productos y que para evitar pérdida por descomposición del fruto cuando hay exceso de producción o ventas bajas, se tenga la opción de poder presentarlos como productos deshidratados o bien extruidos como un snack nutritivo, principalmente a los niños como consumidores principales.

Bibliografía

1. Hauck, W.B. and Huber, R.G.1989."Single Screw vs Twin Screw Extrusion", Cereal Foods World, 34(11):930-939.
2. Brauna, R.O. 2002. Técnicas de procesamiento de granos que mejoran la eficiencia alimentaria en la producción animal. Facultad de Agronomía-UNLPan.
3. Dimitri, M. 1987. Enciclopedia Argentina de Agricultura y Jardinería. Editorial ACME, Buenos Aires.
4. González, A.M., 2009. "Fruto Características Generales: Morfología de Plantas Vasculares". Argentina: Universidad Nacional del Nordeste.
5. Simmonds, N.W. 2009. Técnicas agrícolas y producciones tropicales. Editorial Blome. Barcelona-17.
6. Gray, J. 2003. Carbohydrates: nutritional and health aspects, pp. 3-30. ILSI Europe Concise Monograph Series. International Life Science Institute, Bruselas.
7. Brouns, F.; Bjorck, I.; Frayn, K.N.; Gibbs, A.L.; Lang, V.; Slama, G.; Wolever, T.M.S. 2005. Glycaemic index methodology, Nutrition Research Reviews, 18, 145-171.
8. López, L.B.; Suárez, M.M. 2005. Definición de conceptos relacionados con la nutrición. En Fundamentos de nutrición normal, cap. 2, págs. 12-23. Editorial El Ateneo, Buenos Aires.
9. Perla, V.; Holm, D.G.; Jayanty, S.S. 2012. Effects of cooking methods on polyphenols, pigments and antioxidant activity in potato tubers. LWT – Food Science and Technology 45: 161-171.
10. Newell-McGloughlin, M. 2010. Impacto de la biotecnología en la calidad y en el suministro de alimentos. En Química de los alimentos, cap. 18, 3ra. Edición, pp. 1051-1103. Editado por S. Damodaran, K.L. Parkin y O.R. Fennema, Editorial Acribia, Zaragoza.

EFFECTO DE LA RADIACIÓN GAMMA SOBRE MACRO Y MICROCOMPONENTES DE LOS ALIMENTOS

HIRAM FERNANDO RAMÍREZ CAHERO¹ y MARÍA DE LOS ÁNGELES VALDIVIA LÓPEZ²

¹ Facultad de Química, UNAM, fernando.hiram@gmail.com, ² Facultad de Química, UNAM, mavald@unam.mx

Se investigaron los productos y rutas de descomposición radiolítica de azúcares y vitamina C en soluciones acuosas irradiadas con diferentes dosis de radiación gamma, mismas que se analizaron por HPLC, HPLC-MS, EPR y espectrofotometría UV-VIS. La identificación de varios productos permitió establecer dichas rutas. Algunos de ellos fueron rastreados en extractos acuosos de frutas frescas tratadas con irradiación gamma a dosis que prolongan su vida útil y eliminan plagas. Los productos encontrados en solución acuosa no fueron detectados en las frutas irradiadas.

Introducción.

En la actualidad, el comercio de vegetales representa una de las principales contribuciones a la economía mundial debido a la aplicación paulatina de tecnologías alternativas de conservación de alimentos, tales como la irradiación gamma (γ) [1], cuya efectividad en el aumento de la vida útil y la eliminación de plagas está comprobada [2], siendo México el más grande exportador de fruta irradiada a nivel mundial [3]. En particular, la guayaba, caracterizada por su delicado sabor y alta concentración de vitamina C, ha sido irradiada y exportada de manera ascendente desde 2008 [3]. Asimismo, la fresa, apreciada por su delicado sabor, color y aroma y alto contenido de vitamina C destacable, ha adquirido cada vez mayor importancia comercial nacional e internacional [4,5], sin embargo, su irradiación γ se aplica sólo para el consumo interno, ya sea con dosis entre 0.5 y 1 kJ/kg (kGy) para retrasar su maduración y ≥ 1 kGy para la eliminación de patógenos [2]. Debido a que la radiación γ puede inducir cambios químicos sobre componentes de valor nutrimental y sensorial de las frutas, como son los azúcares y la vitamina C, tales como la producción de furanos, compuestos tóxicos cuyas rutas de formación y de descomposición radiolítica se desconocen [2], resulta trascendental ampliar la información científica sobre los productos químicos generados durante la irradiación γ de alimentos, así como profundizar en el conocimiento de las rutas de degradación involucradas. Tomando en cuenta que frutas como la guayaba y la fresa presentan un elevado contenido de agua [5,7], es indispensable contextualizar los cambios químicos que experimentan sus componentes por efecto de la irradiación γ en el marco de la radiólisis del agua, que ocurre en sistemas acuosos tratados con este tipo de irradiación: $\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\gamma} e_{ac}^- + \text{H}^+ + \cdot\text{OH} + \text{H}_2 + \text{H}_2\text{O}_2$, y que induce la transformación indirecta de los componentes alimentarios cuando éstos reaccionan con las especies reactivas primarias provenientes de dicha radiólisis: $\cdot\text{OH}$, $\cdot\text{H}$ y el electrón hidratado e_{ac}^- [2,6]. Por otro lado, hay antecedentes sobre la pérdida de vitamina C posterior a la irradiación γ de guayabas, que sufren una disminución después de 18 días almacenamiento en 5 y 25°C cuando se aplican dosis hasta de 0.3 kGy [8]. Por su parte, las fresas irradiadas entre 0.15 y 0.3 kGy presentan una pérdida de la vitamina posterior a dicho tratamiento después de 9-10 días a 5°C [6]. No obstante, no se encuentra información abundante sobre los productos de la vitamina C o de los principales carbohidratos inmediatamente después de la irradiación y posterior a ésta. Por lo anterior, el objetivo de este trabajo fue investigar los productos radiolíticos y describir las rutas de descomposición de azúcares y vitamina C en medio acuoso inducidos por la radiación γ . Para tal propósito, se irradiaron soluciones acuosas de glucosa, fructosa, sacarosa y vitamina C en presencia de aire empleando Co-60 como fuente de radiación γ , imitando la concentración de azúcares y vitamina C encontradas en guayaba y fresa, así como el intervalo de dosis empleado para la desinfestación de insectos y el retraso en la maduración en dichas frutas. Posteriormente, se irradiaron las frutas a tales dosis para rastrear los productos identificados en solución acuosa. Asimismo, se evaluó el efecto del tiempo de almacenamiento sobre las soluciones irradiadas.

Metodología.

La estrategia experimental consistió en cuatro etapas. En las tres primeras se estudió el efecto de la irradiación γ a dosis de 0.5, 0.7 y 1 kGy en soluciones acuosas individuales de glucosa, fructosa, sacarosa, en concentración de 30 mg/mL, y de 2 mg/mL para ácido ascórbico (H_2A) y 0.1 mg/mL para deshidroascórbico (DHA), que se prepararon empleando agua destilada e irradiaron en presencia de aire a una razón de dosis de 0.04 kGy/min de la fuente de ^{60}Co (Instituto de Ciencias Nucleares-UNAM), y se

analizaron cualitativa y/o cuantitativamente mediante Cromatografía de Líquidos de Alta Eficiencia (HPLC) con detección de índice de refracción (IR) y luz ultravioleta (UV); la identidad de los productos se confirmó por comparación con estándares de alta pureza (Sigma-Aldrich). Complementariamente, soluciones de cada compuesto, que contenían el secuestrador de radicales libres *N-terc*-butil- α -fenilnitrona, se irradiaron a 0.7 kGy y analizaron por Resonancia Paramagnética Electrónica (EPR), a fin de determinar el compuesto que generaba mayor número de radicales, asimismo, otro lote de soluciones irradiadas con 0.7 kGy se analizó mediante HPLC con detección de masas (MS). En la segunda etapa, se irradiaron con 0.7 y 1 kGy estándares puros (~ 1mg/mL) en solución acuosa de los productos radiolíticos referidos, identificándose subsecuentes productos. En la tercera etapa, las soluciones irradiadas de azúcares, vitamina C y de estándares de los productos radiolíticos identificados se almacenaron a 8-9° C y se evaluó el cambio espectrofotométrico de absorción UV-visible durante 21 días. En la cuarta etapa se irradiaron guayabas y fresas frescas y maduras a 0.3 y 0.7 kGy. Sus extractos acuosos se analizaron por HPLC con el fin de rastrear los productos radiolíticos identificados previamente en solución acuosa y cuantificar los componentes estudiados. Cada experimento se realizó al menos por duplicado. Para evaluar si hubo diferencia estadística en la concentración residual de azúcares y vitamina C se empleó el software SPSS-2012.

Resultados y discusión. Etapa 1. HPLC.

Los productos radiolíticos identificados en las soluciones irradiadas de azúcares (30 mg/mL) y vitamina C (≤ 2 mg/mL), fueron 5-hidroximetil-2-furaldehído (HMF), furfural (FURF), ácido 2-furoico (FA), 2(5H)-furanona (FURA), alcohol furfúrico (AF), 2-acetilfurano (ACF), 2,5-dicarboxalfurano (DCF), glicolaldehído (GLICOL), ácido fórmico (AFO), oxálico (AO), L-tartárico (AT), succínico (AS), glucónico (AGL), glucurónico (AGLU), levulínico (AL), glicérico (AGLI) y acético (AA). Lo anterior se resume en la Tabla 1. Las condiciones de separación corresponden a lo informado por Yuan & Chen (1999) [9].

Tabla 1. Productos radiolíticos identificados en la irradiación y de azúcares y vitamina C.

Dosis	Compuesto					
0.5, 0.7, 1kGy	Glucosa	Fructosa	Sacarosa	H ₂ A	DHA	
Productos radiolíticos	δ -Gluconolactona FURF, HMF, FA, AGL, AGLU, AL, AGLI	FURF, HMF, FURA, FA, AF, ACF, DCF, AFO, AO, AT, AS, AA, AGLI, GLICOL	Glucosa, fructosa, FURF, HMF, FURA, AFO y AO	FURF, HMF, FURA, FA, AF, AFO, AO, AT, AS, DHA	FURF, HMF, FURA, FA, AO, AFO, H ₂ A	

De acuerdo con la Tabla 1, la fructosa y el H₂A generan un mayor número de productos, lo que es indicativo de la reactividad frente a las especies reactivas primarias radiolíticas del agua $\cdot\text{OH}$, $\cdot\text{H}$ y e_{ac}^- , no obstante que la destrucción radiolítica es más acentuada en soluciones acuosas de componentes puros que en alimentos [2]. La mayor parte de los productos restantes son formados por vía no radiolítica en reacciones de oscurecimiento no enzimático en alimentos [4].

EPR. Estos resultados (Figura 1) mostraron una mayor producción de radicales en el orden fructosa > sacarosa > glucosa > H₂A > DHA, y por lo tanto una mayor tendencia a la radiólisis en ese mismo orden, lo que está de acuerdo con los resultados de Fan [2]. La concentración de azúcares fue de 30 mg/mL, y de 2 y 0.1 mg/mL, de manera respectiva, para H₂A y DHA.

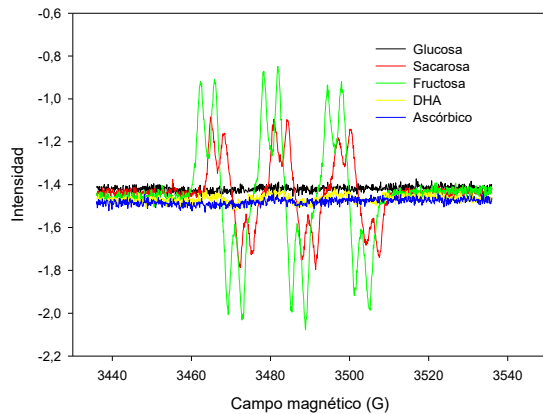


Figura 1. Intensidad de la señal de radicales libres en función del campo magnético (G, Gauss) aplicado.

HPLC-MS. En este caso se registró un mayor número de compuestos estables de alto peso molecular en el orden $H_2A > DHA > fructosa > glucosa$, y mayor fragmentación entre 0.5 y 0.7 kGy en la misma secuencia. De esta manera, de acuerdo con estos resultados, y aquellos de la Tabla 1 y la Figura 2, la fructosa es el azúcar que sufre mayor descomposición radiolítica que la glucosa, lo que puede deberse a una mayor susceptibilidad de sus estructuras de furanosa.

Etapa 2. En este caso se irradiaron con 0.7 y 1 kGy estándares puros en solución acuosa de los productos radiolíticos referidos en la Tabla 1, en particular, HMF, FURF, AF, FA, identificándose entre los productos ácido 5-hidroximetil-2-furoico (HMFA), DCF, AF, FURF, FA, FURA, resultados que, junto con los de la Tabla 1, permitieron proponer una ruta de descomposición radiolítica común de los carbohidratos y la vitamina C, como se muestra en la Figura 2.

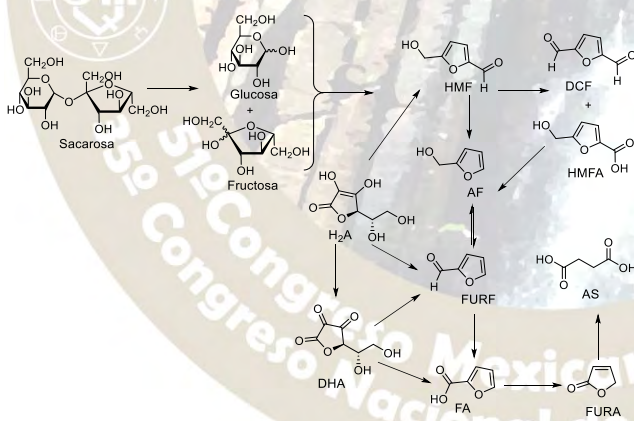


Figura 2. Ruta radiolítica común de los carbohidratos y la vitamina C propuesta en el presente trabajo.

Etapa 3. Para conocer la transformación posterior a la irradiación de carbohidratos y vitamina C, se realizó una evaluación espectrofotométrica UV-VIS de las soluciones de la etapa 1 y 2, las cuales se almacenaron a 8-9°C por 21 días. Se observó una disminución de la absorción UV y un aumento en VIS, lo que aportó evidencia sobre la polimerización post-irradiación.

Etapa 4. Se irradió guayaba y fresa frescas y maduras para evaluar el efecto de la radiación γ sobre el contenido de glucosa, fructosa, sacarosa y vitamina C, y establecer si con 0.3 y 0.7 kGy, dosis empleadas en el control de plagas y retraso en la maduración, existía semejanza en la formación de productos radiolíticos como los furanoides registrados en solución acuosa. Respecto a la concentración de glucosa y sacarosa en ambas frutas no se encontró diferencia significativa ($\alpha 0.05$) entre 0.3 y 0.7 kGy, pero sí para

fructosa en fresa, observando mayor descomposición con 0.7 kGy, lo que puede deberse a una acusada descomposición debido a las especies reactivas primarias radiolíticas del agua, en virtud de que la fresa tiene un mayor contenido de agua [7]. Para el H₂A se observó su disminución en ambos casos, con un efecto más marcado para fresa, mientras el DHA cuantificado en guayaba, disminuyó entre 0 y 0.3 kGy. No obstante, no se registraron furanoides en ningún caso.

Conclusiones

. 1. Se identificaron nuevos productos radiolíticos de los principales carbohidratos en frutas y de la vitamina C. 2. Se conforma evidencia de la ruta de descomposición radiolítica y posterior a la irradiación γ , a saber: carbohidratos y vitamina C \rightarrow furanoides \rightarrow polímeros, que es similar a la vía de oscurecimiento no enzimático. 3. Para ambas frutas irradiadas disminuyó la concentración de vitamina C y carbohidratos, especialmente de fructosa en fresa a la dosis más baja. 4. No se registraron los productos radiolíticos de las soluciones acuosas en las frutas. 5. Tanto en solución acuosa como en frutas, se observó una elevada descomposición de fructosa y H₂A. 6. Se amplía el conocimiento sobre las reacciones de radicales con carbohidratos y vitamina C en solución acuosa y en frutas.

REFERENCIAS

1. IgI. (21 de 2013 de Abril). *El Economista*. Recuperado el 1 de Abril de 2015, de <http://eleconomista.com.mx/industrias/2013/04/21/exportaciones-agroalimentarias-mexico-canada-aumentan-3>
2. Fan, X., & Sommers, C. H. (2013). *Food Irradiation Research and Technology* (Second ed.). (X. Fan , & C. H. Sommers, Edits.) Malaysia: Wiley-Blackwell.
3. Bustos G., E., Hallman, G., & Griffin, R. (2012). Current and potential trade in horticultural products irradiated for phytosanitary purposes. *Radiation Physics and Chemistry*(81), 1203-1207.
4. Belitz, H.-D., Grosch, W., & Schieberle, P. (2009). *Food Chemistry* (4th ed.). Germany: Springer.
5. SAGARPA (Secretaría de Agricultura, Ganadería, Desarrollo Rural, Pesca y Alimentación). (2013). *Deliciosa y nutritiva: La fresa mexicana*. Recuperado el 14 de julio de 2016, de <http://www.mexicoproduce.mx/articulos/fresaMexicana.html>.
6. Woods, R., & Pikaev, A. (1994). *Applied Radiation Chemistry: Radiation Processing*. USA: Wiley Interscience.
7. Bourges R., H., Mendoza M., E., Morales de L., J., Peralta M., L., & Ruiz J., S. (1993). *Composición de Alimentos Industrializados. Tablas de uso práctico*. INN Salvador Zubirán, Ciencia y Tecnología de los Alimentos, México.
8. Reyes-Campos, R., Sandoval-Guillén, J., Bustos-Griffin, E., & Valdivia-López, M. (2013). Irradiation Effects on the Chemical Quality of Guavas. *Advance Journal of Food Sciences Technology*, 2(5), 90-98.
9. Yuan, J.-P., & Chen, F. (1999). Simultaneous separation and determination of sugars, ascorbic acid and furanic compounds by HPLC-dual detection. *Food Chemistry*, 64, 423-427.

QUÍMICA DE MATERIALES(QMAT)

ESTUDIO MINERALÓGICO POR DIFRACCIÓN DE RAYOS-X DE LA MINA TIZAPA, ESTADO DE MÉXICO

Margarita Chávez Martínez¹, Ma.Cecilia Salcedo Luna², Miguel Ávila Jiménez¹,
Leonardo Hernández Martínez¹ Hermilo Goñi Cedeño¹, María de la luz Soto Téllez³

¹Universidad Autónoma Metropolitana Azcapotzalco. Área de Química, Ed. G-201-4, Av. San Pablo No. 180, Col. Reynosa Tamaulipas;

C. P. 02200, Azcapotzalco, D. F., México; Tel: 0155 5318 9029, Fax 0155 5318 9024, e-mail cmm@correo.azc.uam.mx

²Universidad Nacional Autónoma de México, Unidad de Servicio y Apoyo a la Investigación, USAI, Laboratorio de Rayos X, Edificio B,

Facultad de Química, Ciudad Universitaria, C. P. 04510, Coyoacán, D. F., México; Tel: 0155 5623 2525, cmm@azc.uam.mx

Resumen

Se realizó un estudio mineralógico de la Mina Tizapa, Municipio de Zacazonapan, Estado de México; mediante DRX. Se determinaron componentes Hierro: Magnetita (Fe_3O_4); Ilmenita (FeTiO_3); Maghemita ($\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$); Hidroxi-óxido de hierro (Feroxihita = FeOOH); Goetita ([Lepidrocrocita](#), [Akaganéita](#), [Feroxihita](#), [\$\delta\text{-FeOOH}\$](#)); Oxido Ferroso (FeO); y Esfarelita (FeS), Moscovita $\text{KAl}_2(\text{Al,Si})_4\text{O}_{10}$ y Galena (PbS). En menor cantidad: Limonita ($\text{Li}_2\text{H}_5\text{Se}_{80}$); Feldespato Albita ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$); Caolinita $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$; Montmorillonita $\{(\text{Al}_{1.67}\text{Mg}_{0.33})[(\text{OH})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}] \text{Na}_{0.33}(\text{H}_2\text{O})_n\}$; y Cuarzo $\alpha\text{-SiO}_2$.

Introducción

En el Estado de México existen 256 minas muy importantes y vigentes. En la gran mayoría de esas minas se extraen y se vende: arena, grava, cantera, tezontle, caliza y tepetate. En otras minas, como la Flor, Zimapan, Axalpá y El Romal, entre las más productivas se extrae y se vende arcilla común. En la mina La Guitarra la actividad es extracción y beneficio de arena silica, oro y palata. En las minas San Diego La Huerta y San Marcos de la Cruz se extrae y se vende tepojal. Solo hay dos minas en las que la actividad, es también extracción y beneficio de plata, plomo, zinc, cobre y oro; estas minas son: Tizapa y Guadalupe de los Municipios de Zacazonapan y Zacualpan respectivamente. (Instituto de Fomento Minero y Estudios Geológicos del Estado de México, 2012).

En la actualidad, la mayoría de las minas de los estados de la República Mexicana son concesiones otorgadas por los Gobiernos de los Estados y los Consejos Estatales de Minas a particulares. En el siglo pasado la minería de nuestro país, aún estaba bajo el poder extranjero, principalmente por españoles y anglosajones. En el porfiriato, muchas minas se concedieron a familiares, parientes y amistades de José de la Cruz Porfirio Días Mori, (presidente de México 7 veces ininterrumpidas desde 1884 a 1911), (Días F. 2015) pero con supervisión extranjera.

Es notorio que México cuenta con diversidad de minerales metálicos y no metálicos de gran uso industrial. También cuenta con minas de metales preciosos, tales como el oro y la plata; en donde además de extraer, se realiza el beneficio de estos metales. Esto quiere decir, la obtención de una mayor concentración del metal que la existente en la mena del yacimiento, mediante diversos procedimientos técnicos.

El presente trabajo muestra un estudio mineralógico realizado en menas de la mina Tizapa; pues recientemente en 2014, se encontró al explotar la fase basáltica, una especie de yacimiento con arena, arcilla o limonita y oro falso, muy brillante hallazgo. Este yacimiento recientemente se encuentra en estudio, aún no ha sido caracterizado en su totalidad. Su explotación dependerá en parte, del estudio formal realizado

aquí, que se presentará ante la Asociación Nacional de Industrias Químicas, ANIQ al subcomité de Arcillas y Caolines Nacionales, por una parte; por otra, a la Dirección General de Minas y Consejo Estatal de Minas del Estado de México. Hoy en día se ha encomendado particularmente a órganos colegiados de apoyo para la definición de estrategias y acciones en beneficio de la minería del Estado de México al Área de Química, de la Universidad Autónoma Metropolitana Unidad Azcapotzalco, y el apoyo de la Universidad Nacional Autónoma de México, Facultad de Química, participan en esta promoción del Consejo Estatal de Minería del Estado de México para las licitaciones del proyecto de explotación y beneficio. El estudio está basado en la realización de pruebas Físicas y la caracterización, mediante Difracción de Rayos X.

Experimental

Fue posible obtener 5 muestras de la mina Tizapa, la elección de las muestras fue por el brillo metálico incrustado en las rocas. Las muestras se trituraron con martillo. Posteriormente las muestras se molieron en un micromolino bullet marca BEL ART CIENCIAWARE, durante 1 minuto. Después fueron pasadas por la malla # 325 de tamiz marca FIICSA. Todas las muestras fueron analizadas por Difracción de Rayos – X de Polvos, (DR-X Polvos) para su caracterización. 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 $\lambda = 1.54060 \text{ \AA}$.

Paralelamente, las muestras fueron observadas en el microscopio óptico, porque el color de las partículas diminutas da un buen indicio del contenido de minerales. En la tabla 1 se muestra el contenido posible de las muestras por microscopía óptica.

Resultados

Se logró determinar el contenido mineralógico de las 5 muestras provenientes de la Mina Tizapa, por medio de DRX de Polvos. En las figuras 3, 4, 5, 6 y 7, se muestran los difractogramas, en los que aparece el contenido mineralógico. En la figura 1 se muestra el mapa de ubicación de la mina Tizapa en el Municipio de Zacazonapan. En la figura 2 se exhibe un espécimen de oro encontrado en la mina.



Figura 1. Mapa de ubicación de la mina Tizapa



Figura 2. Muestra 1, PbS nativo encontrado en la mina Tizapa

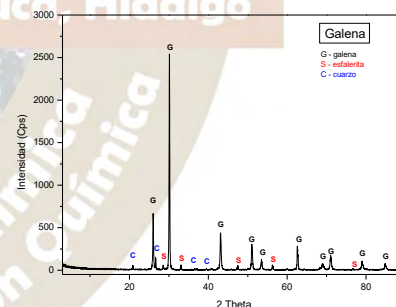


Figura 3. DRX de la muestra 1. Se determinó Galena ó Sulfuro de Plomo (PbS), con un poco de Cuarzo ($\alpha\text{-SiO}_2$) y Esfarelita o Sulfuro de Hierro (FeS).

Todos los resultados fueron analizados y comparados con la base de datos del International Centre for Diffraction Data (ICDD), utilizando el Powder Diffraction File (PDF), 1997 - 2013.

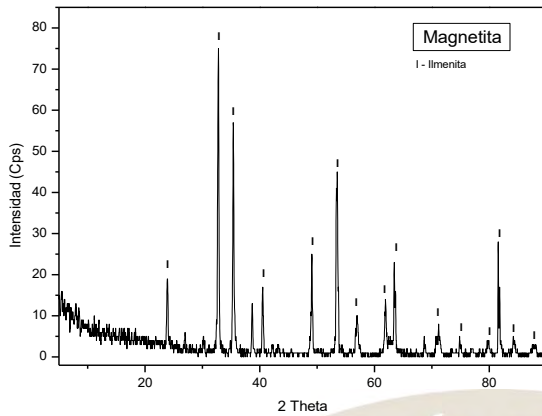


Figura 4. DRX de la muestra 2, se encontró Magnetita (Fe_3O_4), combinada con Ilmenita (FeTiO_3)

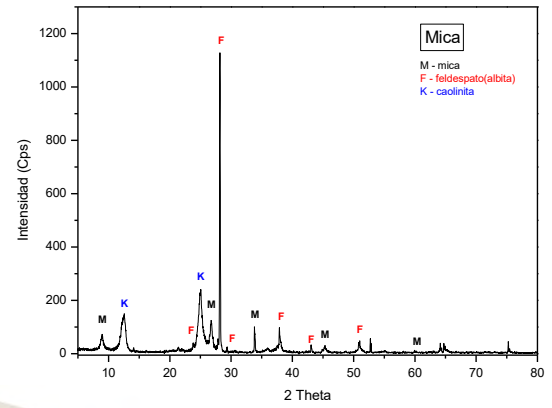


Figura 5. DRX de la muestra 3, cuyo contenido es Mica Moscovita $\text{KAl}_2(\text{Al,Si})_4\text{O}_{10}(\text{OH,F})_2$; Maghemita ($\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$); Feldespato Albita ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$); y Caolinita $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$

Se puede decir que la Mina Tizapa es rica en Galena de Plomo principalmente. En ninguna de las muestras analizadas por DRX se encontró oro o plata.

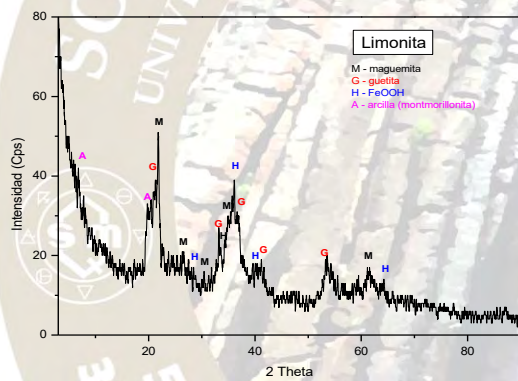


Figura 6. DRX de la muestra 4, contenido de ($\text{Li}_2\text{H}_5\text{Se}_8$) ó Hidroxi-óxido de hierro (Feroxihita = FeOOH); Maghemita ($\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$); Goetita (Lepidocrocita, Akaganeíta, Feroxihita, $\delta\text{-FeOOH}$); y Montmorillonita $\{(\text{Al}_{1,67}\text{Mg}_{0,33})[(\text{OH})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}] \text{Na}_{0,33}(\text{H}_2\text{O})_n\}$

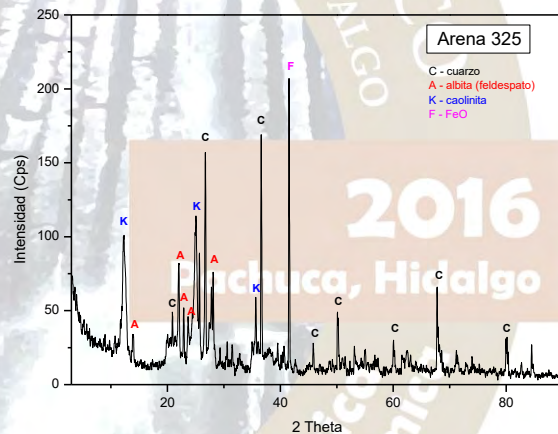


Figura No. 7 DRX de la muestra 5, contiene Cuarzo $\alpha\text{-SiO}_2$, Feldespato Albita ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$); Caolinita $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$; y Oxido Ferroso (FeO)

Tabla 1 contenido posible en el material por observación con el microscopio óptico

# Malla	Color Observado	Minerales posibles
325	Amarillo, naranja, pardo oscuro, opaco café, blanco	SiO_2 (Cuarzo), Limonita ó Goetita, Caolín, Feldespato
200	Amarillo, naranja, pardo oscuro, opaco café, blanco	SiO_2 (Cuarzo), Limonita ó Goetita, Caolín, Feldespato

140	Amarillo, naranja, pardo oscuro, opaco café, blanco	SiO ₂ (Quarzo), Limonita ó Goetita, Caolín, Feldespatos
100	Dorado, brillante y argénticos brillantes Amarillo, naranja, pardo oscuro, opaco, café, blanco	Galena ó Sulfuro de Plomo, oro falso, piritita ó Sulfuro de Hierro, Mica
60	Dorado brillante y argénticos brillantes, ámbar, partículas muy negras, se separaron con imán, presentó adherencia a la espátula	Galena ó Sulfuro de Plomo, oro falso, piritita ó Sulfuro de Hierro, Mica, Magnetita. Maghemita, Goetita
45	Blanco, café, blanco con puntitos café, amarillos, mostaza, negro	Al ₂ O ₃ ·2SiO ₂ ·2H ₂ O (Material arcilloso), Limonita, Magnetita. Maghemita, Goetita, o sustancias que contienen hierro
40	Amarillo pardo no homogéneo, negro, dorado brillante	Si ₆ Al ₂ O ₂₀ (OH)Al ₄ K ₂ (Material arcilloso), Magnetita. Maghemita, Goetita, o sustancias que contienen hierro, Galena ó Sulfuro de Plomo, oro falso, piritita ó Sulfuro de Hierro, Mica
16	Amarillo, ámbar no homogéneo, negro, dorado brillante	K ₂ OAl ₂ O ₃ ·6SiO ₂ , Na ₂ O·Al ₂ O ₃ ·6SiO ₂ y material arcilloso Magnetita. Maghemita, Goetita, o sustancias que contienen hierro, Galena ó Sulfuro de Plomo, oro falso, piritita ó Sulfuro de Hierro, Mica
10	Café, como tierra clara amarillenta, negro, dorado brillante	Feldespatos, K ₂ OAl ₂ O ₃ ·6SiO ₂ , Na ₂ OAl ₂ O ₃ ·6SiO ₂ , Magnetita. Maghemita, Goetita, o sustancias que contienen hierro, Galena ó Sulfuro de Plomo, oro falso, piritita ó Sulfuro de Hierro, Mica

Conclusiones

Se puede asumir, que en la mina Tizapa, en el Municipio de Zacazonapan, del Estado de México, predomina la abundancia de materiales ricos en Hierro, tales como: Magnetita (Fe₃O₄); Ilmenita (FeTiO₃); Maghemita (β-Fe₂O₃); Hidroxi-óxido de hierro (Feroxihita = FeOOH); Goetita (Lepidocrocita, Akaganeíta, Feroxihita, δ-FeOOH); Oxido Ferroso (FeO); y Esfarelita o Sulfuro de Hierro (FeS). Además de una buena cantidad de: Mica Moscovita KAl₂(Al,Si)₄O₁₀ y Galena ó Sulfuro de Plomo (PbS). En menor cantidad: Limonita (Li₂H₅Se₈₀); Feldespato Albita (NaAlSi₃O₈); Caolinita Al₂Si₂O₅(OH)₄; Montmorillonita {(Al_{1,67}Mg_{0,33})[(OH)₂Si₄O₁₀]Na_{0,33}(H₂O)_n}; y Cuarzo α-SiO₂. Las tarjetas del ICDD para la identificación de las fases presentes en las 5 muestras fueron: Galena: 5-592; Cuarzo: 46-1045; Magnetita: 19-629; Esfarelita: 5-566; Ilmenita: 29-733; Maghemita: 25-1402; Muscovita: 25-649; Albita: 20-554; Caolinita: 26-278; Feroxihita: 26-1373; Goetita: 29-713; Montmorillonita: 13-259 y FeO: 6-615.

Referencias

- Días Felipe, (2015), *Memorias de Porfirio Díaz*, p. 14. Madrid, Ed. Omega, España.
- Instituto de Fomento Minero y Estudios Geológicos del Estado de México, (2012). Directorio de minas del Estado de México, Gobierno del Estado de México, Derechos reservados 2014 del Gobierno del Estado de México.
- Joint Committee on Powder Diffraction Standard (JCPDS-ICDD), Internacional Centre for Diffraction Data. Base de datos 1956 a 2013.

SÍNTESIS DEL PIGMENTO CERÁMICO ROJO DE VENECIA

Margarita Chávez Martínez¹, María Cecilia Salcedo Luna², Alan Luna Aguirre³

Miguel Ávila Jiménez¹, Leonardo Hernández Martínez¹, Hermilo Goñi Cedeño¹

¹Universidad Autónoma Metropolitana Azcapotzalco, Área de Química

San Pablo No. 180, col. Reynosa Tamaulipas, C. P. 02200, Azcapotzalco, México, D. F.

²Unidad Servicios y Apoyo a la Investigación, Ed. "H" primer piso, Laboratorio de Difracción de Rayos-X de Polvos

Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México, Ciudad Universitaria, Coyoacán, México, D. F.

³Estudiante de la carrera de Química, Facultad de Química, UNAM, Ciudad Universitaria, Coyoacán, México, D. F.

cmm@correo.azc.uam.mx.

Resumen

Se Sintetizó el pigmento rojo de Venecia. La síntesis fue por reacciones químicas en estado sólido, mecanoquímicamente y con tratamientos térmicos en atmósfera de N₂. Las fases cristalinas identificadas por DRX fueron Greenockita y Casiterita. Simetría hexagonal, bipiramidal; GE: P3221(154); a = 4.9134(4)Å, c = 5.4052(4)Å; Z = 3; Vol. = 113.01Å³; D_x=4.9 g/cm³, M = 375.96 g/mol. Estructura Greenockita. La Espectroscopía Raman demostró emisiones a frecuencias de 44 a 344.1 cm⁻¹. La Reflectancia ocurrió de 510 a 630.7 nm. Mediante MEB, se observó un conglomerado con tamaño de grano de 1µm.

Introducción

Un pigmento cerámico es aquel que conserva su color a altas temperaturas así como su tonalidad e intensidad. Otras características importantes de los pigmentos cerámicos, es su alto coeficiente de absorción, granulometría muy fina, estabilidad frente al calor y a la luz, a la humedad, al ataque químico, baja solubilidad en agua y en los disolventes o vehículos utilizados en su aplicación. Con estas propiedades los pigmentos podrán ser utilizados en diversos campos, tales como, plásticos, pinturas, esmaltes, lacas, tintas, en aeroplanos y naves espaciales (Huckle et al 1986).

Los pigmentos a base de sulfuros de cadmio han sido utilizados con cierta moderación debido a la escasez del Cadmio. El nombre de cadmio proviene del griego Kadmeia: Cadmea ó Cadmeia, era la Ciudadela de la antigua ciudad de Tebas, nombrada por su legendario fundador Cadmo y fue donde se encontró por primera vez el mineral. Los minerales naturales del cadmio son la Greenockita y la Hawleyite (Herrmann et al, 1990).

Diversas alternativas de síntesis se han propuesto para la obtención de pigmentos inorgánicos de altas temperaturas. La obtención tradicional de este tipo de pigmentos es mediante reacciones químicas en estado sólido. Este método es el más utilizado para producir materiales sólidos partiendo de sustancias sólidas. Las condiciones de trabajo en estas reacciones están impuestas por las cantidades de los reactivos, la molienda, los tratamientos térmicos y tiempos de reacción. En ocasiones se utilizan atmosferas reductoras como el N₂ para evitar la oxidación de los metales y así garantizar la estabilidad de las fases así como el color (Beltran et al 2007). La síntesis de pigmentos inorgánicos de alta temperatura de color rojo, no es tan fácil como parece. El secreto principal es la metodología experimental empleada.

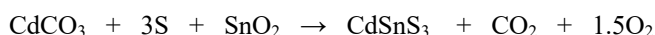
El presente trabajo muestra la síntesis del pigmento rojo de Venecia modificado o sustituido. Antiguamente se incorporaba hierro pero el color era marrón rojizo. El color rojo lo utilizaron mucho los grandes pintores: Giorgione, Tintoretto, Tiziano y Veronés, verdaderos maestros de la llamada Escuela de Venecia. Así que la importancia de obtener el rojo de Venecia es para la restauración de diversos murales y pinturas.

Concretamente el color rojo más parecido o en coincidencia con el rojo de Venecia, obtenido en el presente trabajo es el Sulfuro de Estaño y Cadmio, con fórmula química CdSnS_3 . De acuerdo al modelo de color RGB, (Red, Green, Blue) que es el que se utiliza en todos los sistemas que forman imágenes a través de rayos luminosos, ya sea emitiéndolos o recibiendo; el rojo de Venecia obtenido aquí fue comparado e identificado con el número de escala RGB # 110-67-60 (Gallego y Sanz, 2005).

Experimental

Materiales y métodos

La reacción química en estado sólido para la síntesis del rojo de Venecia obtenido es:



Para la cual se calcularon las cantidades estequiométricas necesarias de los reactantes, para obtener 2 gramos de CdSnS_3 . Las sustancias químicas utilizadas fueron Aldrich con un 99.9998 % de pureza. Para pesar las sustancias se utilizó una balanza analítica Ohaus con precisión de 0.0001g. Posteriormente los reactivos fueron mezclados, molidos mecánicamente en un micromolino marca Ciencia Ware Bel Art durante 1.5 minutos, y luego 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 fue pesada; y se vació a un crisol de porcelana marca COORS de 20 mL, el cual fue colocado dentro de una mufla marca Thermolyne con temperatura máxima de 1200°C; para llevarlo desde temperatura ambiente, hasta 650°C por una noche para la eliminación de CO_2 . Al paso de este tiempo se retiró de la mufla, se dejó enfriar completamente para ser pesado nuevamente y comprobar la eliminación de CO_2 . Se volvió a moler perfectamente durante 30 minutos en el mortero de ágata, se regresó al crisol de porcelana para la sinterización a 750°C durante 2 horas. Nuevamente se retiró de la mufla, se dejó enfriar, se pesó, luego se molió 20 minutos en mortero de ágata y se vació al crisol para someterse al último tratamiento térmico de 850°C durante 1 hora bajo una atmósfera de N_2 . El producto se molió nuevamente en mortero de ágata y se tamizó con malla 325 para obtener un tamaño de partícula de 37 μm . el producto se lavó con agua caliente y se secó a 100°C en un horno marca Felisa. El producto obtenido se pesó para determinar el rendimiento y se llevó a analizar por Difracción de Rayos – X de Polvos para identificar las fases cristalinas. En este estudio el producto obtenido se colocó en un porta muestras de acrílico. Se utilizó un difractor de Rayos – X 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 $\lambda = 1.542 \text{ \AA}$. El estudio mediante Espectroscopía Raman se realizó con un Micro Espectrofotómetro Raman con líneas de excitación de 632.8, 514 y 488 nm, con un intervalo de número de onda alcanzable de 100 a 4000 cm^{-1} , marca Dilor, modelo Labram II. Para la realización de mediciones de Reflectancia se utilizó un espectrómetro Terraspec 4 Hi Res con intervalo de 350-2500 nm. La morfología del pigmento 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 15kV.

Discusión de resultados

El proceso general de formación del rojo de Venecia, químicamente resultó ser sulfuro de estaño y cadmio CdSnS_3 ; fue a partir de carbonato de cadmio, azufre y estaño. A 650°C se forma el CdO procedente de la descomposición del carbonato de cadmio. Inmediatamente sucedió la reacción del óxido de cadmio con azufre y el estaño primero en un sinterizado a 750°C, que se determinó como una etapa decisiva en el proceso total de formación del pigmento. Finalizando a temperatura de reacción a 850°C. Se obtuvo un sólido muy fino de color rojo denominado rojo de Venecia. Por Difracción de Rayos – X se identificó coincidiendo con los valores de la fase cristalina tipo Greenockita, esto se muestra en la figura 1. Las señales difractadas coincidieron con los datos del archivo International Centre for Diffraction Data on Powder Diffraction File (ICDD – PDF), cuyo número es PDF 6-314. Las distancias interplanares del rojo de Venecia se muestran en la tabla 1.

Tabla 1. Señales de difracción del Rojo de Venecia

Señal	$2\theta_{exp}$	d_{obs} (Å)	I_{obs} (Å)	Señal	$2\theta_{exp}$	d_{obs} (Å)	I_{obs} (Å)
1	25.4	3.5	80	10	42.	2.1	5
	0	8	0	0	5		
2	25.2	3.3	10	11	42.	2.1	5
	9	7	0	8	2		
3	25.1	3.3	80	12	45.	2.0	6
	8	6		1	1		
4	25.0	3.3	70	13	46.	1.9	9
	5			7	4		
5	28.0	3.1	33	14	49.	1.8	5
	1	6		1	5		
6	31.9	2.6	10	15	51.	1.7	7
	2	0	0	8	6		
7	45.2	2.0	40	16	53.	1.7	6
	6			4	1		
8	51.9	1.7	15	17	54.	1.6	5
	7			0	9		
9	52.0	1.7	20	18	60.	1.5	13
	1	5		0	4		

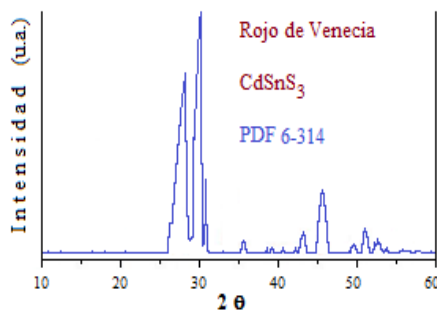


Figura 1. Espectro de Difracción de Rayos – X, del rojo de Venecia obtenido a 850°C/1 hora

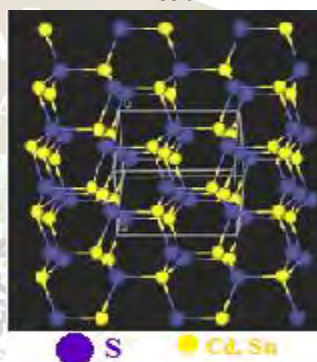


Figura 2. Estructura del rojo de Venecia

2016
Pachuca, Hidalgo

El sistema cristalino es hexagonal, bipiramidal; el grupo espacial identificado fue P3221(154); con parámetros de red: $a = 4.9134(4)\text{Å}$, $c = 5.4052(4)\text{Å}$; el valor de $Z = 3$; Vol. = 113.01Å^3 ; densidad de 4.9 g/cm^3 , $M = 375.96\text{ g/mol}$. La estructura tipo es de la Greenockita. En la figura 2 se exhibe el modelo estructural del rojo de Venecia obtenido experimentalmente, ó CdSnS_3 . Se puede observar que los iones Cd^{2+} y Sn^{4+} están en coordinación tetraédrica dispuestos al azar, en tanto los iones S^{2-} se encuentran en los vértices de los tetraedros formando una estructura tipo Greenockita.

El rojo de Venecia [CdSnS_3], presenta emisiones a bajas frecuencias de 44 a 344.1 cm^{-1} , como se exhibe en la figura 3; esto significa que el espectro de luz visible por el ojo humano, es una radiación electromagnética con longitud de onda de 400 a 700nm (4×10^{-7} - $7 \times 10^{-7}\text{m}$). Así el color rojo ($\lambda = 625$ - 740nm ; $\nu = 480$ - 405THz) que podemos ver, refleja el color azul cian (500 - 520nm ; $\nu = 600$ - 580THz). Esto es un proceso de interacción entre la radiación y la materia en el cual un material absorbe radiación de una fuente específica y muy rápidamente emite luz cuya energía es menor (de mayor longitud de onda) que la de la radiación que ha absorbido. En la figura 4 se presenta el Espectro de Reflectancia del pigmento rojo de Venecia. Al proyectar luz blanca a través del pigmento, fue posible medir la cantidad de luz reflejada por este pigmento. La reflectancia obtenida estuvo en el intervalo de 510 a 630.7 nm . La figura 5 muestra la morfología del pigmento obtenida mediante Microscopía Electrónica de Barrido, observándose un conglomerado con tamaño de grano de $1\mu\text{m}$, la morfología mejor apreciada se logró con 10000 aumentos a 15 kV de potencia eléctrica.

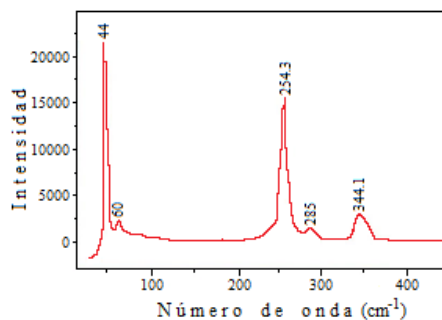


Figura 3. Espectro Raman del pigmento rojo de Venecia CdSnS_3

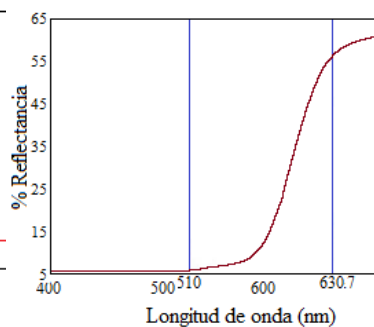


Figura 4. Espectro de Reflectancia del pigmento rojo de Venecia CdSnS_3

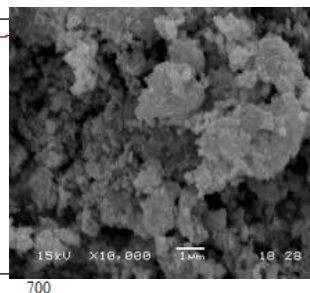


Figura 5. MEB del Pigmento rojo de Venecia CdSnS_3 . Conglomerado a 10000X, 15 kV, tamaño de grano de $1\mu\text{m}$

Conclusiones

La síntesis del rojo de Venecia fue llevada a cabo por reacciones químicas en estado sólido bajo mecanosíntesis y tratamientos térmicos. La estructura cristalina del rojo de Venecia es del tipo Greenockita hexagonal, aunque también se tuvieron señales de difracción de la fase Casiterita, cuyas señales se traslaparon con las señales de la fase Greenockita con tarjeta PDF 3-314 del ICDD. La Fórmula química nominal determinada fue CdSnS_3 . El sistema cristalino es hexagonal, bipiramidal; el grupo espacial identificado fue P3221(154); con parámetros de red: $a = 4.9134(4)\text{Å}$, $c = 5.4052(4)\text{Å}$; el valor de $Z = 3$; Vol. = 113.01Å^3 ; densidad de 4.9 g/cm^3 , $M = 327.27\text{ g/mol}$. Por espectroscopía Raman el rojo de Venecia presenta emisiones de frecuencias bajas, debido que los fotones absorbidos a longitud de onda mayores, emitirán fotones de frecuencias menores. Por eso al mirar el color rojo por ejemplo, la figura de un corazón por 30 segundos, y luego cambiar la vista hacia una superficie blanca, veremos la misma figura del corazón pero de color azul *cian*. La reflectancia ó capacidad de luz reflejada por el pigmento rojo de Venecia, ocurrió en el intervalo de 510 a 630.7 nm. Mediante Microscopía Electrónica de Barrido, se logró observar la morfología de este pigmento como un conglomerado con tamaño de grano de $1\mu\text{m}$, la morfología mejor apreciada se logró con 10000 aumentos a 15 kV de potencia eléctrica.

Referencias

- Beltrán Martínez J, Guillen Nonzonis C., Lambies Lavila V., (2007), Estudio de la formación del pigmento cerámico de sulfoseleniuro de cadmio a partir de CdS y Se. Estudio de la reacción en estado sólido de mezclas CdS-Se, *Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidr.* **16**, No. 4, pp 221-227.
- Gallego Rosa y Sans Juan Carlos (2005), Guía de coloraciones. Ed. Blume, Mdris, España, ISBN 84-89840-31-8.
- Herrmann, H.J., Buettner, P., W. List, (1990), Verfahren zur herstellung hochresistenter purpurfarben. DD143423A1, pp 08-20.
- Huckle W. H., Swigert G. F. y Wiberley S. E. (1986), Cadmium pigments. Structure an composition, *I & EC Products Research and Developments*, **5**, pp 362- 366.
- ICDD (2013) 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.



Síntesis de 1,2,3-Triazoles catalizados por hidróxidos
dobles laminares (HDLs) Fe/Mg y Ni/Al



Ricardo Iván Rodríguez Ramírez¹, **Blanca Ivonne Vergara Arenas**¹, José Antonio Morales Serna,¹
Leticia Lomas Romero^{1*}, Deyanira Angeles Beltrán², Guillermo Enrique Negrón Silva.²

¹ Universidad Autónoma Metropolitana, Departamento de Química, San Rafael Atlixco No.186,
Iztapalapa, Ciudad de México, C.P. 09340, México.

² Universidad Autónoma Metropolitana, Departamento de Ciencias Básicas. Av. San Pablo No. 180,
Azcapotzalco, Ciudad de México. C.P. 02200. México

* Autor para correspondencia:

llr@xanum.uam.mx

Resumen:

Las demandas actuales de la catálisis, exigen catalizadores heterogéneos baratos y con un potencial uso industrial. Este trabajo se enfoca en la búsqueda de metales que catalicen reacciones orgánicas de manera eficiente. Por ésta razón decidimos estudiar al ion Fe (III) y al ion Ni (II), ya que sus compuestos son muy abundantes y económicos. Ambos metales con esos estados de oxidación, no han sido estudiados en reacciones de cicloadición tipo Huisgen para obtener 1,2,3-triazoles, lo que nos motiva a estudiar los hidróxidos dobles laminares (LDHs) Fe/Mg y Ni/Al, como catalizadores heterogéneos, para la formación de este tipo de heterociclos nitrogenados.



2016
Pachuca, Hidalgo

51° Congreso Mexicano de Química
35° Congreso Nacional de Educación Química

SÍNTESIS DE 1,2,3-TRIAZOLES CATALIZADOS POR HIDRÓXIDOS DOBLES LAMINARES (HDLs) FE/MG Y NI/AL

Ricardo Iván Rodríguez Ramírez¹, Blanca Ivonne Vergara Arenas¹, José Antonio Morales Serna¹, Leticia Lomas Romero^{1*}, Deyanira Angeles Beltrán², Guillermo

Enrique Negrón Silva.²

¹ Universidad Autónoma Metropolitana, Departamento de Química, San Rafael Atlixco No.186, Iztapalapa, Ciudad de México, C.P. 09340, México.

² Universidad Autónoma Metropolitana, Departamento de Ciencias Básicas. Av. San Pablo No. 180, Azcapotzalco, Ciudad de México. C.P. 02200. México * Autor para correspondencia: llr@xanum.uam.mx

Introducción:

Las hidrotalcitas son descritas como un conjunto natural de láminas formadas por hidróxidos de magnesio y aluminio. (Lewin et al., 2001). Este tipo de materiales pueden ser sintetizados en el laboratorio y reciben el nombre de hidróxidos dobles laminares (HDLs). (Negrón et al., 2000). En ambos casos, naturales o sintéticas, su fórmula general es: $[M(II)^{1-x}M(III)^x(OH)_2](A^{n-})_{n/x} \cdot mH_2O$ y tienen que ser estabilizadas por aniones interlaminares. Un ejemplo común de este tipo de materiales son los que contienen Mg^{+2}/Al^{+3} de fórmula: $(Mg_6Al_2CO_3(OH)_{16} \cdot 4H_2O)$ (Figura 1), (Alvarez et al., 2012).

Una de las propiedades más importantes que presentan estos materiales, es la reconstrucción de su estructura doble laminar original, a partir del material calcinado, es decir de la mezcla de óxidos metálicos y su exposición a un solvente con aniones o moléculas polares. (Negrón et al., 2013) (Figura 2). A este fenómeno se le conoce como efecto memoria (C. Xu et al., 2013).

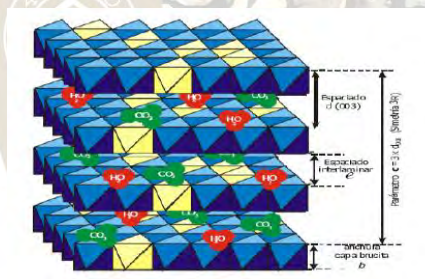


Figura 1. Hidróxido doble laminar.



Figura 2. Efecto memoria de las HDLs.

Metodología:

Síntesis de Hidróxidos dobles laminares sustituidos con metales de transición:

Se preparó una solución de nitrato de magnesio o níquel (0.075 mol) y nitrato de hierro o aluminio (0.025 mol) en 25 mL de agua desionizada, la cual se adicionó gota a gota durante 3 horas a una solución acuosa de 7g de NaOH y 4.8g de Na₂CO₃ en 35mL de agua desionizada, agitando vigorosamente hasta obtener un gel. El gel obtenido se colocó en un baño de aceite a 60 °C durante 24 horas, se enfrió y se efectuaron lavados con agua desionizada hasta un pH de 8, después se secó en una estufa durante 18 horas a 120°C.

Síntesis de 1,2,3-triazoles

En un tubo de microondas, provisto de una barra magnética se colocó la azida de sodio (78mg, 1.2 mmol), fenilacetileno (0.11 mL, 1.0 mmol) y el correspondiente halogeruro de bencilo (1.2 mmol), la HDL Fe/Mg (50 mg) y ascorbato de sodio (50 mg) en una mezcla de etanol-agua (1.5 mL, 2:1 v/v). El tubo de reacción se calentó a 80°C (MW, 3-5 W) durante 30 minutos. Después, al tubo de reacción se le adicionó CH₂Cl₂ (5mL) y mediante centrifugación (10 minutos a 1500 rpm, 5 veces) se recuperó el material catalítico. La fase orgánica se secó con Na₂SO₄ anhidro. Después a la fase orgánica se le adicionó carbón activado, la cual se calentó y se filtró sobre celita y se lavó 5 veces con 5 mL de CH₂Cl₂. El disolvente se evaporó bajo presión reducida.

Resultados y discusión:

Caracterización de HDL Fe/Mg

Los hidróxidos dobles laminares se caracterizaron por difracción de rayos X. En la Figuras 4 y 5 se muestran los difractogramas de los HDLs Fe/Mg y Ni/Al secos, observando en ambos casos los planos (0 0 3), (0 0 6), (0 1 2), (0 1 5), (0 1 8), (1 1 0) y (1 1 3), los cuales son similares al modelo de hidrotalcita (Mg/Al), con distancias interplanares de 7.4 a 1.4 Å respectivamente.

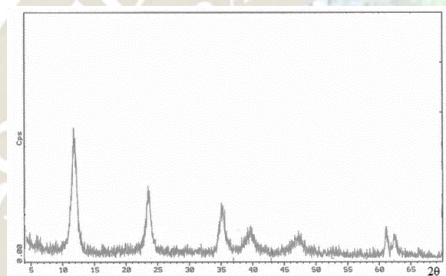


Figura 4. HDL Fe/Mg

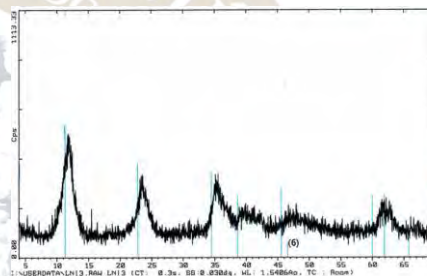
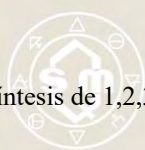


Figura 5. HDL Ni/Al

Síntesis de 1,2,3-triazoles:



2016
Pachuca, Hidalgo

51° Congreso Mexicano de Química
35° Congreso Nacional de Educación Química

Los HDLs (secos y calcinados) se probaron en la reacción de Huisgen usando fenilacetileno, cloruro de bencilo y azida de sodio, en microondas y calentamiento convencional. Las variables modificadas en los diferentes experimentos fueron: uso de agente reductor, disolvente y tiempo.

En los ensayos 1 a 4 se utilizó el HDL Mg/Fe, en los primeros dos ensayos se calentó con irradiación de microondas, en el primer caso se usó ascorbato de sodio obteniendo 50 % de rendimiento, en el segundo se realizó la reacción en ausencia de agente reductor se obtuvo 15 % de rendimiento del triazol (Tabla 1, ensayo 1 y 2). Cuando se calentó de forma convencional durante 24 horas a 80°C, con y sin ascorbato de sodio se obtuvieron 40 y 10 % de rendimiento respectivamente (Tabla 1, ensayo 3 y 4). A partir del experimento 5 se emplearon materiales con Ni (II), podemos observar, que en las condiciones estándar de reacción en microondas, la reacción no se lleva a cabo de manera eficiente (Tabla 1, ensayos 5) obteniendo bajos rendimientos, el proceso se ve inhibido por la presencia de un agente reductor. Cuando se lleva la reacción con calentamiento convencional, se puede observar un aumento en la eficiencia, obteniendo un 11 a 50 % de rendimiento, los mejores resultados se alcanzaron cuando se utilizó HDL Ni/Al en DMF a 80°C durante 24 horas sin agente reductor, con 50% de rendimiento del compuesto de interés (Tabla 1, Ensayo 8). Se realizó un blanco, en el que se empleó nitrato de níquel (Tabla 1, Ensayo 11), observándose un rendimiento del 30%, comprobando que el uso del HDL Ni/Al mejora el rendimiento de la reacción.

Conclusiones:

Se lograron obtener los 1,2,3-triazoles, utilizando como catalizador un hidróxido doble laminar de Fe/Mg y Ni/Al. Cabe resaltar que es la primera vez que la reacción de Huisgen, se realiza en presencia de materiales

Tabla 1. Síntesis de 1,2,3-triazoles^a

Ensayo	Catalizador	Disolvente	Calentamiento	Agente reductor	Rendimiento % ^b
1	HDL Mg/Fe calc.	H ₂ O-EtOH	MW (30min)	NaAsc.	50
2	HDL Mg/Fe calc.	H ₂ O-EtOH	MW (30min)	--	15
3	HDL Mg/Fe calc.	H ₂ O-EtOH	Δ (24hrs)	NaAsc.	40
4	HDL Mg/Fe calc.	H ₂ O-EtOH	Δ (24hrs)	--	10
5	HDL Ni/Al seca	DMF	MW (30min)	NaAsc.	1
6	HDL Ni/Al calc.	H ₂ O-EtOH	MW (30min)	--	1
7	HDL Ni/Al calc.	DMF	MW (30min)	--	2
8	HDL Ni/Al seca	H ₂ O-EtOH	Δ (24hrs)	--	25
9	HDL Ni/Al seca	DMF	Δ(24Hrs)	--	11
10	HDL Ni/Al calc.	DMF	Δ(24Hrs)	--	50
11	Ni(NO ₃) ₂	DMF	Δ(24Hrs)	--	30

^a Condiciones: Fenilacetileno (1 mmol), cloruro de bencilo (1.2 mmol), azida de sodio (1.2 mmol), material (50 mg), ascorbato de sodio (50 mg) y H₂O-EtO H(1-2). ^b Rendimientos aislados por cromatografía en columna.

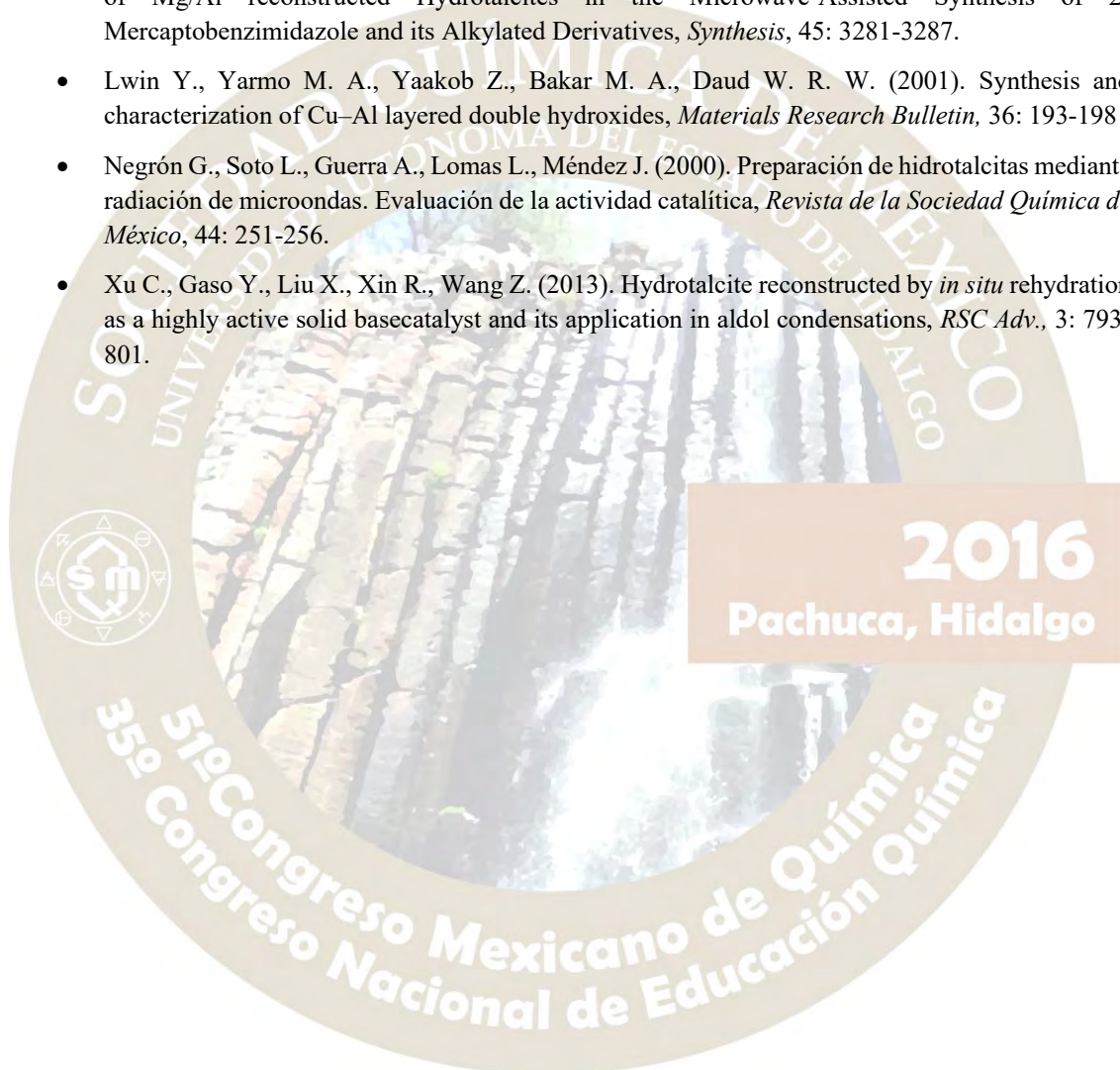
sólidos catalíticos con Fe (III) y Ni (II).

Agradecimientos:

Este trabajo se llevó a cabo con el apoyo de CONACyT, mediante el proyecto número 181448.

Referencias:

- Alvarez M.G., Chimentão R. J., Figueras F., Medina F. (2012) Tunable basic and textural properties of hydrotalcite derived materials for transesterification of glycerol, *Appl. Clay Sci.*, 58: 16-24.
- Ambrogi V., Fardella G., Grandolini G., Nocchetti M., Perioli L. (2003). Effect of hydrotalcite-like compounds on the aqueous solubility of some poorly water-soluble drugs, *Journal Of Pharmaceutical Sciences*, 92: 1407-1418.
- Cruz G. D. Y., González O. R., Angeles B. D., Negrón S. G. E., Santillan R. (2013). The activity of Mg/Al reconstructed Hydrotalcites in the Microwave-Assisted Synthesis of 2-Mercaptobenzimidazole and its Alkylated Derivatives, *Synthesis*, 45: 3281-3287.
- Lwin Y., Yarmo M. A., Yaakob Z., Bakar M. A., Daud W. R. W. (2001). Synthesis and characterization of Cu–Al layered double hydroxides, *Materials Research Bulletin*, 36: 193-198
- Negrón G., Soto L., Guerra A., Lomas L., Méndez J. (2000). Preparación de hidrotalcitas mediante radiación de microondas. Evaluación de la actividad catalítica, *Revista de la Sociedad Química de México*, 44: 251-256.
- Xu C., Gaso Y., Liu X., Xin R., Wang Z. (2013). Hydrotalcite reconstructed by *in situ* rehydration as a highly active solid basecatalyst and its application in aldol condensations, *RSC Adv.*, 3: 793-801.



2016
Pachuca, Hidalgo

Edgar Oswaldo Leyva Cruz¹, Ana Karina Medina Mendoza¹, **Deyanira Angeles Beltrán¹**, Guillermo Enrique Negrón Silva^{1*},
Leticia Lomas Romero², Víctor Hugo Lara Corona²

¹ Universidad Autónoma Metropolitana, Departamento de Ciencias Básicas. Av. San Pablo No. 180, Azcapotzalco, Ciudad de México. C.P. 02200. México

² Universidad Autónoma Metropolitana, Departamento de Química, San Rafael Atlixco No.186, Iztapalapa, Ciudad de México, C.P. 09340, México.

* Autor para correspondencia: gns@correo.azc.uam.mx

Resumen

Se sintetizaron MCM-41, SBA-15 y SBA-16, los cuales se utilizaron como soportes de la zirconia sulfatada. Los tres materiales ácidos funcionaron como catalizadores en la apertura nucleofílica del óxido de estireno con anilina. Los rendimientos se compararon por cromatografía de gases con detector FID y el producto de reacción se identificó por cromatografía de gases con detector de masas.

Introducción.

Los materiales mesoporosos son catalizadores debido a sus cavidades de entre 2 y 50 nm, posibilidad de diseñar la forma de sus poros y por sus altas áreas específicas. Dentro de los mesoporosos de mayor interés se encuentran las sílices: MCM-41, SBA-15 y SBA-16. El MCM-41 (Mobil Composition of Matter 41) es miembro de la familia M41S sintetizados por primera vez en 1992, posee estructura hexagonal y arreglo de poros tipo canales unidireccionales (Kresge, et. al 1992), el SBA-15 (Zhao, et al. 1998) al igual que el SBA-16 (Sakamoto, et. al. 2000) Santa Bárbara Amorphous, fueron sintetizados en 1998 y ambos a diferencia del MCM-41 tienen una estructura hexagonal y cúbica respectivamente, pero en dos y tres dimensiones. Se sabe que las sílices mesoporosas no poseen gran acidez razón por la cual, ya se ha investigado sobre emplear, por ejemplo, al MCM-41 como soporte de la zirconia sulfatada el cual es un material superácido que es capaz de catalizar múltiples reacciones de transformación orgánica. Una reacción de interés y que requiere ser catalizada por ácidos, es la apertura nucleofílica de epóxidos con aminas para producir β-aminoalcoholes, los cuales forman parte de la estructura de compuestos orgánicos con actividad biológica tales como antiinflamatorios, broncodilatador, antihipotensivo, figura 1. En este trabajo de investigación se sintetizaron y evaluaron los materiales ácidos ZS/MCM-41, ZS/SBA-15 y ZS/SBA-16 en la obtención de 2-fenil-2-(fenilamino)etan-1-ol a partir de óxido de estireno y anilina.

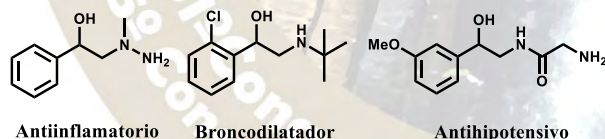


Figura 1. β-aminoalcoholes con actividad biológica

Desarrollo experimental.

La síntesis de los soportes MCM-41, SBA-15 y SBA-16 se llevó a cabo de acuerdo a los procedimientos descritos en (Luo et al., 2002), (Medina et al., 2011) y (Guzik et al., 2016) y respectivamente. Para soportar la zirconia sulfatada se empleó la técnica descrita en (Wanga et al., 2004). Para la caracterización de los catalizadores utilizó el difractómetro de rayos Philips X'pert, el espectrómetro de IR Bruker Alpha por (ATR), el analizador de área ASAP2020 y el microscopio electrónico de barrido SUPRA 55 VP, disponibles en la UAM-Azcapotzalco, y el difractómetro de rayos X Siemens de UAM-Iztapalapa para la caracterización por DRX de ángulo bajo del SBA-16. La evaluación catalítica consistió en colocar en un vial provisto de tapón con rosca y agitador magnético, 1 mmol de óxido de estireno **1** y 1.1 mmol de anilina **2** y 50 mg de catalizador. La mezcla se trató a 60°C con 50 W de potencia inicial en un reactor de microondas CEM Labmate por 10 minutos en presencia de los catalizadores, (Negrón et al., 2008). El producto de reacción se analizó por cromatografía de gases con detector FID (Agilent 6890 con detector FID) y por gases-masas (Agilent 6890 serie II plus con detector de masas).

Discusión de resultados.

En los difractogramas de las figuras 2 a 4 se comparan los soportes y los catalizadores de zirconia sulfatada (ZS) soportada en cada uno de ellos, observándose las reflexiones características de los planos (100), (110), (220) y (210) respectivamente (Anunziata et al., 2007). La intensidad del pico principal se ve disminuida cuando se soporta la zirconia sulfatada, como evidencia de la alteración en el ordenamiento del soporte. En el caso del SBA-16 (figura 3) se aprecian tres reflexiones típicas de los planos (100) la más intensa, (110) y (200) en las posiciones $2\theta = 0.92, 1.64$ y 1.9 , mismas que siguen presentes en el difractograma de la ZS/SBA-15 pero con menor intensidad. El difractograma del SBA-16 presenta dos reflexiones; una intensa en $2\theta = 0.74$ y otra ancha y desplazada en $2\theta = 1.8$, las cuales se han identificado como los planos (1 1 0) y (2 0 0). La reflexión principal se ve disminuida en intensidad cuando se soporta la ZS y la segunda reflexión desaparece.

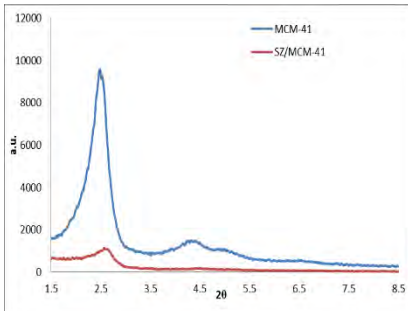


Figura 2. Difractogramas de los MCM-41 y de ZS/MCM-41.

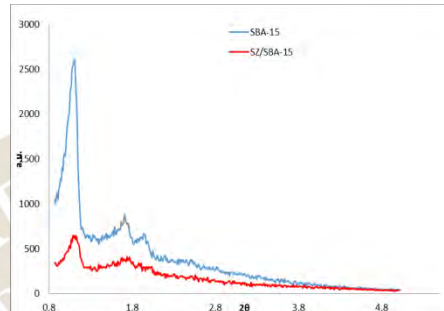


Figura 3. Difractogramas de los SBA-15 y ZS/SBA-15.

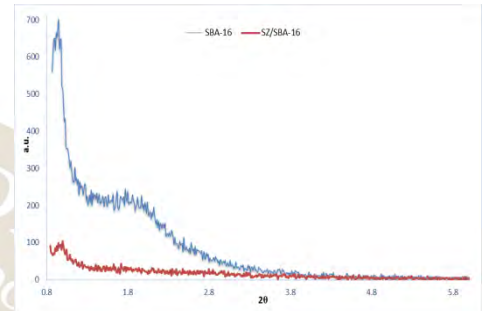


Figura 4. Difractogramas de los SBA-16 y ZS/SBA-16.

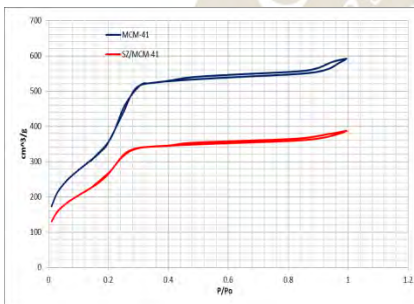


Figura 5. Isotermas de adsorción-desorción de N₂ de los MCM-41 y de ZS/MCM-41.

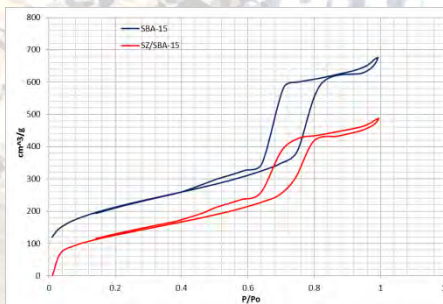


Figura 6. Isotermas de adsorción-desorción de N₂ de los SBA-15 y ZS/SBA-15.

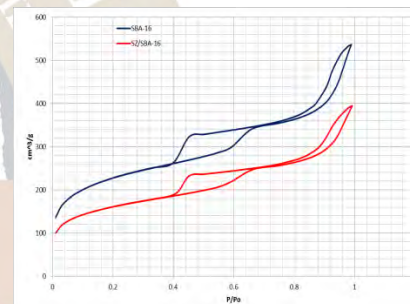


Figura 7. Isotermas de adsorción-desorción de N₂ de los SBA-16 y ZS/SBA-16.

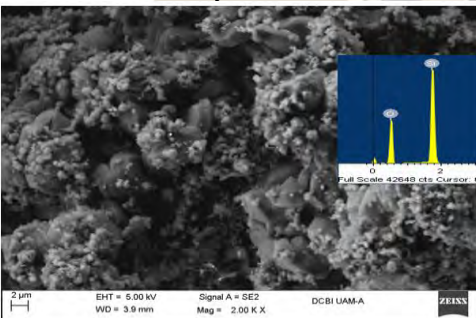


Figura 8. Micrografía del MCM-41

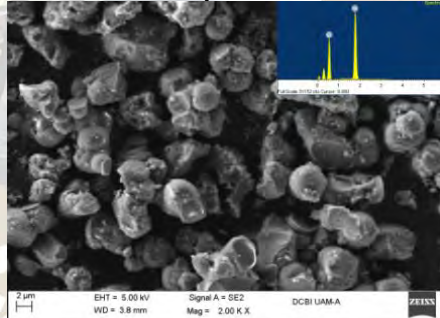


Figura 9. Micrografía del SBA-16.

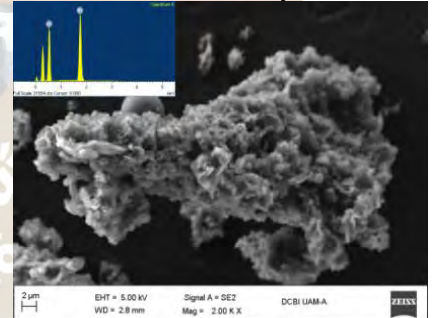


Figura 10. Micrografía del SBA-15.

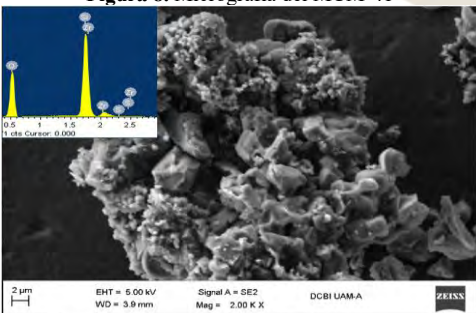


Figura 11. Micrografía de la ZS/MCM-41.

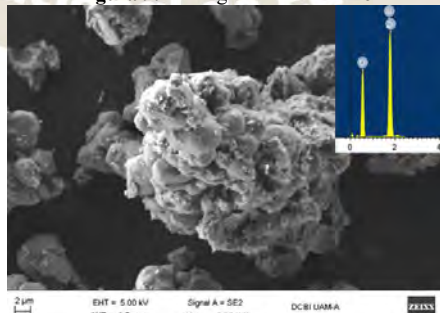


Figura 12. Micrografía de la ZS/SBA-16.

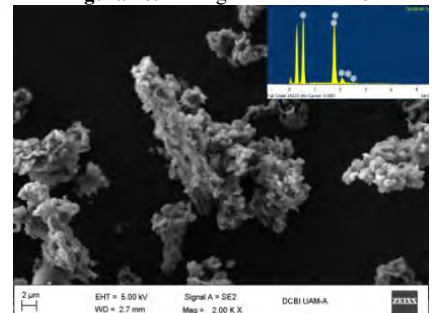


Figura 13. Micrografía de la ZS/SBA-15.

Las isotermas de adsorción-desorción de los tres materiales corresponden al tipo IV de la clasificación de la IUPAC (M. Thommes, et. al. 2015), los de MCM-41 con un lazo de histéresis estrecho tipo 1 indicativo

de la uniformidad de sus poros hexagonales (Figura 5), del SBA-15 (con un lazo de histéresis tipo 1 producto de la amplia distribución del tamaño de sus poros (Figura 6) y del SBA-16 con un lazo de histéresis a presiones intermedias tipo H2 correspondiente a poros tipo bote de tinta y red interconectada de poros además de un lazo a presiones altas indicando condensación capilar (Figura 7). Se observa en la tabla 1 que el área específica de los mesoporosos es mayor cuando están soportados con ZS, debido a la incorporación de la fase activa ácida. En las micrografías se observa la morfología de los soportes y de los catalizadores ácidos y en los espectros de emisión correspondientes se constata la presencia del azufre y del zirconio una vez que se soportó la ZS (Figuras 8 a 13). La evaluación catalítica nos muestra que el mejor catalizador es ZS/SBA-16 (88% de rendimiento) (Tabla 1). Las reacciones fueron regioselectivas, se formó sólo el producto resultante de la apertura nucleofílica del epóxido por el lado más impedido. En figura 15 se muestra el espectro de masas del β -aminoalcohol, donde se observan los iones moleculares $[M+1]^+=214$, $[M+29]^+=242$, $[M+41]^+=254$ y los fragmentos $[M-17]^+=196$, $[M-31]^+=182$, $[M-92]^+=111$ y el $[M-119]^+=94$.

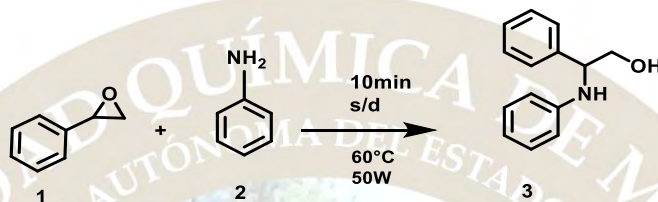


Figura 14. Esquema de la reacción de apertura.

Tabla 1. Rendimientos de reacción.

Catalizador	Rend. (%)	Área BET ($m^2 \cdot g^{-1}$)
----	11	
MCM-41	78	1111
SZ/MCM-41	82	986
SBA-15	71	768
SZ/SBA-15	81	400
SBA-16	64	808
SZ/SBA-16	88	569

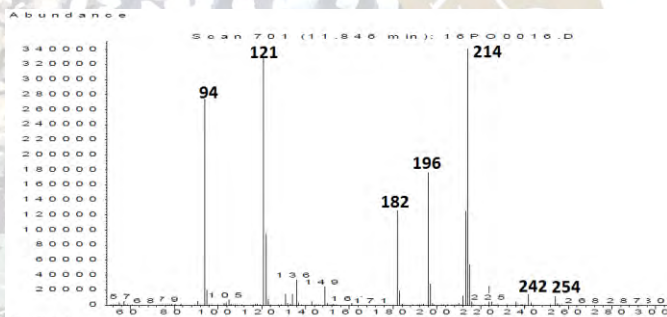


Figura 15. Espectro de gases-masas de 3.

Conclusiones.

Se sintetizaron y caracterizaron tres sólidos mesoporosos que se usaron como soporte de la zirconia sulfatada, los cuales presentaron distinta actividad catalítica en una reacción modelo. Se obtuvo el mejor rendimiento de reacción con la ZS/SBA-16 dando como resultado un solo producto de reacción.

Agradecimientos. Al Laboratorio Divisional de Microscopía Electrónica de la UAM-A y a los Proyectos CONACyT no. 181448 y Divisional CB010-13 UAM-A.

Bibliografía

- Anunziata Oscar A., Beltramone Andrea R., Martínez María L. y López Belon Lizandra. (2007). *Journal of Colloid and Interface Science* 315: 184–190.
- Guzik Agnieszka Feliczyk, Jadach Barbara, Piotrowska Hanna, Murias Marek, Lulek Janina, Nowak Izabela. (2016). *Microporous and Mesoporous Materials*. 220: 231-238.
- Kresge C. T., Leonowicz M. E., Roth W. J., Vartuli J. C., y Beck J. S. (1992). *Nature*, 359(6397):710–712.
- Luo Y., Lu G. Z., Guo Y. L., Wang, Y. S. (2002). *Catal. Commun.* 129–134.
- Medina-Mendoza A. K., Cortés-Jácome M. A., Toledo-Antonio José A., Angeles-Chávez Carlos, López-Salinas Esteban, Cuauhtémoc-López Ignacio, Barrera María C., Escobar José, Navarrete Juan y Hernández Isaías. (2011). *Applied Catalysis B: Environmental* 106: 14– 25.
- Negrón Silva Guillermo, Hernández Reyes C. Xóchitl, Ángeles Beltrán Deyanira, Lomas Romero Leticia y González Zamora Eduardo. (2008). *Molecules*. 13: 977-985.
- Sakamoto Y., Kaneda M., Terasaki O., Zhao D. Y., Kim J. M., Stucky G., Shim H. J., y Ryoo R. (2000). *Nature*, 408(6811):449–453.
- Thommes M., Kaneko K., Neimark A.V., Olivier J. P., Rodríguez-Reinoso F., Rouquerol J., Sing K. S.W. (2015) IUPAC Technical Report) *Pure Appl. Chem.*
- Wanga W., Wang J. H., Chena C. L., Xua N. P., Mou C. Y. (2004). 41 catalysts. *Catal. Today*. 97: 307–313.

SUPERFLUORESCENCIA EN 2-ARIL-6-ARILENETINILEN-INDOLES

Mariana Flores-Jarillo¹, Alejandro Álvarez-Hernández¹, Rosa Ángeles Vázquez-García², Eduardo Arias³, Ivana Moggio³, José Román Torres³.

1. Área Académica de Química, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo. Carr. Pachuca-Tulancingo Km 4.5, Hidalgo, México. Correo electrónico: mfj_1984@yahoo.com
2. Área Académica de Ciencias de la Tierra y Materiales, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo. Carr. Pachuca-Tulancingo Km 4.5, Hidalgo, México
3. Centro de Investigación en Química Aplicada, Blvd. Enrique Reyna 140, Saltillo Coahuila, México

Resumen:

Nueve 2-aril-6-arilenetilen-indoles fueron preparados por una secuencia de acoplamiento de Sonogashira y ciclación promovida por fluoruro en el mismo matraz, seguida por *N*-alquilación. Como resultado se obtuvieron compuestos con intensa fluorescencia con valores medidos de rendimiento cuántico (ϕ) superiores a 1. Es posible que la fluorescencia retardada tenga parte en la explicación de este fenómeno. Estas moléculas exhiben espectros de absorción UV independientes del disolvente pero espectros de emisión con marcado solvatocromismo. La transferencia de carga hace disminuir el ϕ en estas moléculas.

Introducción:

La fluorescencia es el fenómeno por el cual ciertas moléculas emiten luz tras haber absorbido radiación de cierta longitud de onda. Las técnicas de microscopía basadas en el fenómeno de fluorescencia han evolucionado de modo que ahora es posible conseguir resoluciones microscópicas subcelulares de muestras “in vivo” (como células y tejidos animales y vegetales, embriones de insectos, algas, etc.) a lo largo de una secuencia temporal. La principal diferencia entre la microscopía de epifluorescencia y la confocal radica en la fuente de iluminación: mientras la primera utiliza una lámpara de mercurio, la segunda emplea iluminación laser, lo que permite obtener sólo la información de la región enfocada, denominada “plano focal”; como resultado se logran imágenes de alta resolución.¹

Aunque algunas proteínas poseen fluorescencia natural o intrínseca, la mayoría de las moléculas en los tejidos y estructuras biológicas carecen de ella y para poder visualizarlas es necesario modificarlas utilizando fluoróforos extrínsecos que sean capaces de unirse específicamente. Es posible observar simultáneamente distintas estructuras dentro de una misma muestra, si cada una de ellas está marcada con un fluoróforo diferente. En la microscopía confocal, los fluoróforos utilizados absorben luz en la zona espectral del ultravioleta y emiten luz visible, en lo que se conoce como un proceso lineal. Sin embargo, también es posible que dos o más fotones de baja energía (por ejemplo, en la zona del infrarrojo) sean absorbidos al mismo tiempo y puedan excitar a un fluoróforo y hacer que emita un fotón a una energía mayor que cualquiera de los dos fotones que causaron la excitación, esto se conoce como un proceso no lineal (Figura 1). La microscopía de fluorescencia basada en la excitación simultánea de dos fotones de infrarrojo permite obtener imagen de tejidos a mayor profundidad, ya que la luz infrarroja penetra más profundamente en las muestras, y por mayor tiempo, ya que causa menor daño en los tejidos.²

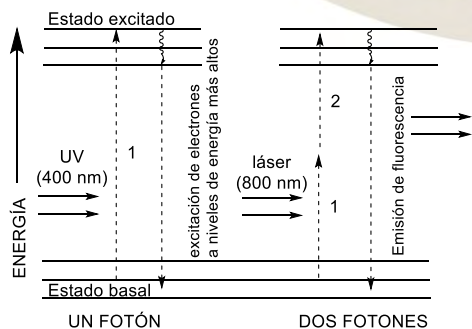


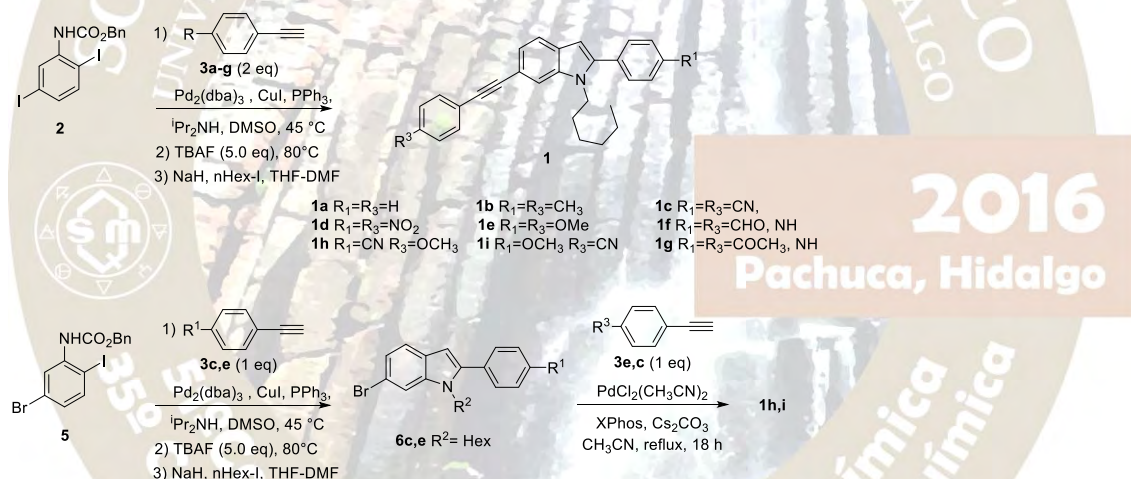
Figura 1. Comparación gráfica de los procesos de absorción de uno y dos fotones.

Exposición

Los indoles son compuestos ricos en electrones, con una estructura plana e insaturada capaz de mostrar propiedades electrónicas de gran potencial para el diseño de materiales. Algunos indoles fluorescentes muestran óptica no lineal y se han utilizado en microscopía celular³ y en la ablación fototérmica de células cancerígenas. El potencial de estas moléculas en aplicaciones ópticas alienta la síntesis y caracterización de compuestos con mejores características, como alto rendimiento cuántico de fluorescencia y mayor sección cruzada de absorción multifotónica que eventualmente se pueda aplicar en sondas fluorescentes para observar células y tejidos vivos.

Discusión de resultados

Es de nuestro interés la incorporación de sustituyentes arilalquino en el indol ya que además de extender el sistema pi conjugado, este fragmento estructural puede inducir altos rendimientos cuánticos de fluorescencia. Así, la síntesis de los compuestos **1a-i** consistió en una secuencia de acoplamiento de Sonogashira entre los arilcarbamatos **2** ó **5** con arilalquinos **3 a-g**, seguida por ciclación 5-*exo-trig* y *N*-alquilación. El diyodoareno **2** permite introducir dos grupos idénticos mientras el bromo yodoareno **5** hace posible la introducción secuencial de diferentes grupos arilo a través del acoplamiento regioselectivo en el enlace C-I seguido por un segundo acoplamiento en el enlace C-Br. Los sustituyentes R¹ y R³ en los grupos arilo modulan la donación o atracción electrónica en estas moléculas, la *N*-alquilación permitió que estas moléculas fueran solubles en disolventes orgánicos. Bajo las condiciones experimentales empleadas no fue posible llevar a cabo el paso de *N*-alquilación en los indoles **1f** y **1g**, que contienen grupos carbonilo, por ello estos indoles se estudiaron como -NH indoles.



Es posible que tanto el fragmento indol como el arilnetileno tomen parte de la fotofísica de estas moléculas. En los fenilnetilenos domina un solo estado emisor debido a transiciones electrónicas $\pi \rightarrow \pi^*$, sin embargo, la fotofísica del indol es compleja y conlleva transiciones electrónicas a partir de dos estados electrónicos (denominados S₁ y S₁') que, al menos en parte, se superponen.⁴ Las propiedades de los indoles **1a-i** se estudiaron en tolueno, diclorometano y DMSO. La absorción de estos compuestos no muestra cambios significativos con la polaridad del disolvente en que se mide (por ejemplo, para **1c**: λ_{abs} 363 nm en tolueno, 367 nm en diclorometano y 360 nm in DMSO), sin embargo, la emisión sufre cambios pronunciados (λ_{em} 416 y 431 nm en tolueno, 426 nm en diclorometano y 460 nm en DMSO) (Tablas 1-3).

El valor de desplazamiento de Stokes ($\Delta\nu$) en tolueno está en el intervalo de las moléculas que sufren un cambio de geometría después de la excitación, pero es menor con respecto a aquellos valores reportados para transferencia de carga intramolecular (ICT). Sin embargo, la ICT, ocurre eventualmente al aumentar la polaridad del disolvente. En DMSO, en particular en los compuestos **1h** (R¹= CN, R³= OMe) y **1i** (R¹= OMe, R³= CN), se observa el aumento en el desplazamiento de Stokes y un mayor ancho de banda. Este resultado puede explicar la disminución en el valor de rendimiento cuántico de fluorescencia encontrado en este disolvente pues la transferencia de carga hace posibles caminos de desactivación no radiativa.

De manera notable, la medición del rendimiento cuántico de fluorescencia (Φ) de **1a**, **1b** y **1c** en tolueno, **1a** y **1e** en diclorometano y **1b** en DMSO arroja un valor mayor a 1, cuando por definición debe ser menor o igual a 1. Es importante especificar que el rendimiento cuántico se determinó de forma indirecta por el método de Williams, en el que se usa una referencia de Φ conocido para encontrar el valor de la muestra. Ya que se tomaron todas las precauciones para evitar errores experimentales, es posible que los valores de Φ excesivos provengan de otras fuentes. Puede ser que las bandas usadas para calcular Φ no se correspondan completamente, ya que S_1 da lugar a S_1' , y la emisión observada tenga componentes de ambos estados, lo que se conoce como una emisión anómala. Además pueden ocurrir otros procesos simultáneos de emisión, por ejemplo, de acuerdo a lo encontrado por Zewail⁵ por medio de difracción electrónica ultrarrápida, existen estados tripletes en la desactivación del indol. Estos tripletes, por medio de sistema intercruzado, pueden repoblar el estado singulete por medio de dos mecanismos: fluorescencia retardada térmicamente activada (TADF, en el cual, la diferencia tan pequeña de energía entre el estado singulete y el triplete permite un intercruce de sistemas reversible y la repoblación térmica del estado singulete a partir del triplete) y la aniquilación triplete-triplete (que consiste en la combinación de dos tripletes para crear un estado singulete del cual se observa emisión). Hasta el momento, no contamos con evidencia experimental para sustentar o descartar inequívocamente cualquiera de estos mecanismos.

Tabla 1. Propiedades ópticas de los compuestos **1a-f** en tolueno.

	λ_{abs} [nm]	ϵ [10 ⁴ M ⁻¹ cm ⁻¹]	λ_{em} [nm]	$\Delta\nu$ [cm ⁻¹]	Φ [%]
1a	330	3.4	382, 399	4125	108.0
1b	333	3.5	385, 403	4056	124.5
1c	363	4.6	416, 431	3510	123.0
1d	397	5.9	495	4987	15.7
1e	333	4.3	384, 402	3989	101.9
1f	382	4.7	419, 440	2312	91.2
1g	385	2.5	427, 450	2555	76.3
1h	360	3.6	422	4081	60.0
1i	357	2.0	417, 435	4030	43.7

Tabla 2. Propiedades ópticas de los compuestos **1a-f** en CH₂Cl₂.

	λ_{abs} [nm]	ϵ [10 ⁴ M ⁻¹ cm ⁻¹]	λ_{em} [nm]	$\Delta\nu$ [cm ⁻¹]	Φ [%]
1a	332	3.8	387, 399	4281	120.0
1b	333	3.9	387, 400	4190	94.0
1c	367	5.0	426	3774	99.2
1d	403	4.0	456	2884	0.2
1e	335	4.5	386	3944	114.4
1f	381	5.1	449	3975	77.2
1g	390	2.8	460	3902	62.7
1h	364	3.7	463	5874	100.0
1i	353	2.1	444	5806	100.7

Tabla 3. Propiedades ópticas de los compuestos **1a-f** en DMSO.

	λ_{abs} [nm]	ϵ [10 ⁴ M ⁻¹ cm ⁻¹]	λ_{em} [nm]	$\Delta\nu$ [cm ⁻¹]	Φ [%]
1a	333	3.5	403	5216	89.5
1b	335	3.8	405	5159	111.6
1c	360	4.1	460	6039	43.4
1d	406	3.5	458	2766	2.8 10 ⁻²
1e	337	4.6	410	5283	56.9
1f	386	4.7	493	5623	12.7
1g	395	2.6	506	5554	4.4
1h	367	3.1	499	7208	64.8
1i	353	1.8	451	6156	40.0

Materiales y Métodos

La caracterización fotofísica se llevó a cabo en disolventes de grado espectrofotométrico marca Aldrich. Los espectros de absorción UV fueron medidos en un espectrofotómetro Shimadzu 2401PC. El desplazamiento de Stokes ($\Delta\nu$) fue determinado como la diferencia entre el máximo de absorción de menor energía y el máximo de emisión de mayor energía en número de onda. El espectro de emisión y excitación se midió con un espectrofluorímetro Perkin-Elmer LS 50B. El rendimiento cuántico de fluorescencia en solución (Φ) fue determinado por método indirecto usando como referencia sulfato de quinina en H₂SO₄ 0.1 M ($\phi = 0.54$ a 310 nm) de acuerdo al procedimiento reportado. La longitud de onda de excitación para medir el rendimiento cuántico de fluorescencia fue 10 nm menor del máximo de absorción. Las medidas se llevaron a cabo controlando la temperatura a 25.0±0.5 °C con recirculación de agua. Se analizaron tres soluciones de cada compuesto con absorbancia a la longitud de onda de excitación menor a 0.1 de intensidad y el rendimiento cuántico obtenido fue promediado.

Conclusiones

La unión de dos fluoróforos conocidos: *p*-fenilnetilinos y 2-arilindoles ha dado lugar a nuevos compuestos con intensa fluorescencia. Estas moléculas exhiben espectros de absorción UV independientes del disolvente pero espectros de emisión con marcado solvatocromismo. Los desplazamientos de Stokes ($\Delta\nu$) en estas moléculas aumentan al incrementarse la polaridad del medio. Los valores $\Delta\nu$ más grandes en DMSO conllevan procesos de transferencia de carga, lo que explica la disminución del rendimiento cuántico de fluorescencia en este disolvente. Es posible que la fluorescencia retardada tenga parte en los rendimientos cuánticos de fluorescencia mayores a 1 que se midieron en estas moléculas.

Bibliografía.

1. http://www.sebbm.es/web/images/archivos/archivos_tinymce/julio2012_mdoloresmorales.pdf. Última visita 06 junio 2016

2. So, P. T. C.; Dong, C. Y.; Masters, B. R.; Berland, K. M. *Annu. Rev. Biomed. Eng.* **2000**, 2, 399-429.
3. Por ejemplo: Pawlicki, M.; Collins, H. A.; Denning, R. G.; Anderson, H. L. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 3244.
4. Catalán, J.; Catalán, J. P.; *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, 13, 15022-15030.
5. Park, S. T.; Gahlmann, Y. H.; Feenstra J. S.; Zewail, A. H.; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 9496-9499



OBTENCIÓN Y FUNCIONALIZACIÓN DE MATERIALES NANOESTRUCTURADOS DE $\text{TiO}_2@SiO_2$

María Luz Carrera Jota.^{1,2} Ernesto Rivera Becerril,² Margarita García Hernández.³

¹Posgrado en Ciencias Naturales e Ingeniería. ²Departamento de Ciencias Naturales, DCNI, Universidad Autónoma Metropolitana, Unidad Cuajimalpa, Av. Vasco de Quiroga 4871, Col. Santa Fe, Delegación Cuajimalpa de Morelos, México, D. F., C.P. 05300 Tel 5814-6500. ³Tecnológico Nacional de México - Instituto Tecnológico de Ciudad Madero, ITCM. Av. 1º. de Mayo esq. Sor Juana Inés de la Cruz s/n Col. Los Mangos, Cd. Madero Tamaulipas, C.P.89440, México.

mlcj1812@gmail.com

Se obtuvieron nanoestructuras a diferentes relaciones molares de $\text{TiO}_2@SiO_2$, además de nanoestructuras de TiO_2 , SiO_2 , por el proceso sol-gel. Se incorporó 3-aminopropiltrimetoxisilano (APTES) y ácido p-aminobenzoico (PABA) con el fin de promover grupos amino en la superficie de las nanopartículas, para formar sistemas nanoestructurados del tipo $\text{TiO}_2@SiO_2$ -APTES y $\text{TiO}_2@SiO_2$ -PABA.

Introducción

Los materiales vitrocerámicos de óxidos metálicos (MO_2) embebidos en óxido de silicio ($\text{MO}_2@SiO_2$) resultan muy interesantes por sus propiedades fisicoquímicas, comúnmente presentan una estructura cristalina múltiple y se pueden obtener en una variedad de tamaños y formas [1]. Este tipo de materiales han sido empleados en el área de la electrónica y óptica, sin embargo, actualmente éstos materiales son candidatos para ser utilizados como portadores de principios activos, por su baja toxicidad y la compatibilidad con el organismo, además de ser económicos. [1] El TiO_2 , principalmente en su forma cristalina anatasa, es uno de los materiales más ampliamente utilizado en estudios de liberación de principios activos. No obstante, aspectos como tamaño de partícula y áreas superficiales pobres, han motivado el desarrollo de nuevos sistemas, en los cuales el SiO_2 ha surgido como un soporte adecuado para mejorar dichos aspectos [1,2], dado que es un material químicamente inerte, con gran área superficial. Los métodos empleados comúnmente para sintetizar estos óxidos mixtos son: sol-gel, co-precipitación y deposición química de vapor [3,4]. El método sol-gel es el más empleado dada su capacidad para controlar las propiedades texturales y de superficie de los óxidos compuestos. Este método se basa en reacciones de hidrólisis y policondensación de un alcóxido metálico, para producir óxidos puros y homogéneos, cuidando parámetros de síntesis, entre ellos la etapa de hidrólisis [4,5,6]. El presente trabajo se enfoca en la obtención, caracterización y control morfológico de nanoestructuras de sílice-titanio mediante el método de sol-gel con énfasis en el efecto del mezclado de SiO_2 y TiO_2 así como la incorporación del 3-aminopropiltrimetoxisilano (APTES) [7] y del ácido para-aminobenzoico (PABA) en los óxidos mixtos de TiO_2 - SiO_2 .

Materiales y métodos

La síntesis de las matrices de TiO_2 y SiO_2 se llevó a cabo por el proceso sol-gel. Las partículas de los óxido de titanio y óxido de silicio se obtuvieron a partir de la preparación de los correspondientes soles de diisopropóxido de titanio (DIPOT) y de tetraortosilicato (TEOS). De los soles obtenidos se emplearon distintas relaciones molares: $\text{TiO}_2:\text{SiO}_2$, 100:0, 80:20, 75:25, 60:40, 50:50, 25:75, 20:80 y 0:100 para observar la influencia de la sílice en la morfología de formación de la fase anatasa del óxido de titanio. Con el objetivo de obtener partículas densas y cristalizadas, las proporciones de los soles previamente obtenidas ($\text{TiO}_2@SiO_2$) fueron secados a 100 °C por 24 h y posteriormente se pulverizaron en un mortero de porcelana y se sometieron a 550 °C por 3 h para la remoción del material orgánico, la generación del tamaño y la formación de la fase anatasa [8]. Posteriormente se tomó 1g de nanopartículas cristalizadas de la proporción 20:80 ($\text{TiO}_2@SiO_2$, con mayor contenido de óxido de silicio) y se colocó en condiciones de reflujo por 18 horas empleando tolueno como medio de reacción y 2 ml de APTES, con la finalidad de promover la formación de grupos amino en la superficie. Para la incorporación del ácido p-aminobenzoico (PABA) en los sistemas nanoestructurados 20:80 ($\text{TiO}_2@SiO_2$) se empleó la reacción de esterificación de

Fisher. Se colocaron 100 mg de nanopartículas y 200 mg del PABA en sistema de reflujo provisto de una trampa Dean Stark, empleando tolueno como medio de reacción y generando así los sistemas vitrocerámicos de $\text{TiO}_2@\text{SiO}_2$ -PABA. El sistema compuesto de 20:80 $\text{TiO}_2@\text{SiO}_2$ -PABA favorece el confinamiento y liberación de principios activos con grupos ácidos carboxílico, por lo cual puede emplearse como un vehículo para la liberación modificada de fármacos.

Discusión de resultados

Los soles de $\text{TiO}_2@\text{SiO}_2$ fueron estables por más de dos meses. Los polvos vitrocerámicos de $\text{TiO}_2@\text{SiO}_2$ fueron caracterizados por medio de espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier (IR-TF). En el espectro infrarrojo se observaron las bandas características del material cerámico y vitrocerámico de las diferentes relaciones molares.

En la muestra con relación molar de 20:80 funcionalizada con APTES, se observó la banda característica de los grupos silanoles (Si-OH) y de los grupos amino ($-\text{NH}_2$), en $3500\text{-}3550\text{ cm}^{-1}$ [8], la banda correspondiente a la vibración C-H alrededor de 1462 cm^{-1} , la banda característica de los grupos siloxanos a 1100 cm^{-1} , la banda correspondiente a la vibración del enlace Si-O-Ti alrededor de 952 cm^{-1} , y finalmente la vibración Ti-O-Ti alrededor de 464 cm^{-1} . Además este espectro se comparó con respecto a las muestras no funcionalizadas.

Por medio de difracción de rayos-X se observó el efecto de la concentración de la sílice sobre la fase anatasa de la titanía y se observó que a la temperatura de $550\text{ }^\circ\text{C}$ grados como se indica en la literatura [8], se obtiene por completo la fase anatasa del titanio y no se ve influenciada dicha fase por las diferentes proporciones molares de SiO_2 . Por medio de la ecuación de Debye Scherrer, se calculó el tamaño del cristalito de las muestras obteniendo diferentes proporciones que van desde 10-50 nm para la proporción 20:80. El tratamiento térmico en la síntesis de este tipo de materiales se emplea para la obtención del cristalito, es decir la intensidad del plano $2\theta = 25.5^\circ$ observándose totalmente definido en la relación molar antes referida. En la Figura 1, se observan los difractogramas que corresponden a las pruebas de temperatura realizadas a la proporción 20:80 de $\text{TiO}_2@\text{SiO}_2$ para la obtención y caracterización de la fase anatasa, encontrando que el óxido de silicio no influye en la formación de la fase anatasa pero si la temperatura. A medida que se aumenta la temperatura ($450\text{ }^\circ\text{C}$) el pico es más agudo, lo cual evidencia la formación de dominios cristalinos correspondientes a la fase anatasa.

En el análisis por microscopia de barrido de las nanoestructuras a diferentes relaciones molares, se aprecia una variación morfológica de las partículas de $\text{TiO}_2@\text{SiO}_2$ conforme se varía el contenido de SiO_2 , estas pasan de ser de irregulares a esféricas Figura 2. A medida que aumentan las concentraciones de SiO_2 , se favorece la morfología esférica como se corroboró en la literatura [8,9]. Finalmente por espectroscopia de resonancia magnética nuclear de ^1H (60 MHz, DMSO- d_6) se analizó la muestra que se funcionalizó con el PABA, observando las señales dobles correspondientes a los hidrógenos del anillo aromático ($\square\square 7.20$ y 7.80 ppm), además una señal ancha correspondiente a los hidrógenos del grupo amino en ($\square\square 2.20\text{ ppm}$).

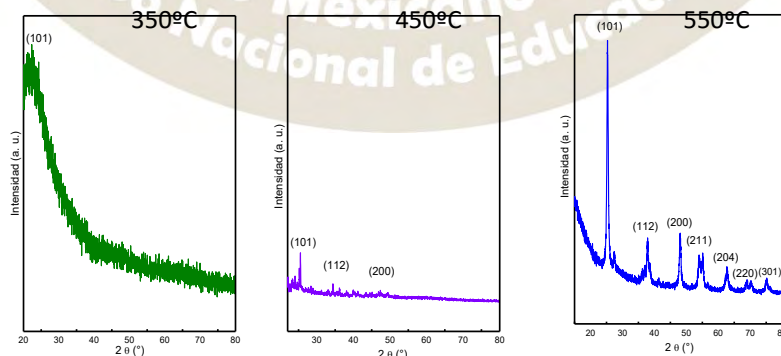


Figura 1.- Difractogramas a diferentes temperaturas para la obtención de la fase anatasa para la relación 80:20 $\text{TiO}_2:\text{SiO}_2$.

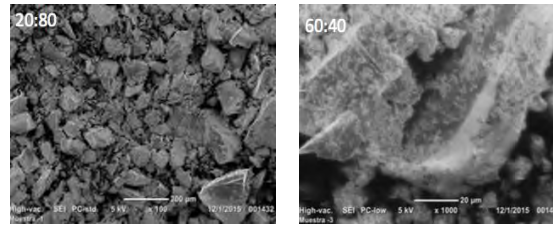


Figura 2.- Micrografías para las muestra de $TiO_2:SiO_2$ a las relaciones molares de 20:80 y 60:40.

Conclusiones

Se sintetizaron partículas de óxido de titanio y óxido de silicio, vitrocerámicas de $TiO_2@SiO_2$ puras y funcionalizadas con APTES y con ácido para aminobenzoico logrando la incorporación de los grupos hidroxilo (NH_2) en la superficie de la nanopartículas. Se obtuvieron y caracterizaron por difracción de rayos-X tamaños de 10-50 nanómetros en fase anatasa, de ordenados en forma de hojuelas y aglomerados esféricos. Resulta innovador obtener vitrocerámicos de TiO_2 embebido en SiO_2 con grupos amino en la superficie, para su posterior funcionalización con fármacos, o funcionalizar directamente las nanopartículas con fármacos con grupos carboxilo en sistemas de nanoconfinamiento y liberación modificada.

Bibliografía

- 1.- Xiaohui Feng, Shaokun Zhang, Hong Wu, Xia Lou. Colloids and Surfaces B: Biointerfaces Vol. 125. (2015). 197–205.
- 2.- Michał Moritz, Małgorzata Gieszke-Moritz. Materials Science and Engineering C. Vol. 49. (2015). 114–151.
- 3.- Laura Treccani, Tanja Yvonne Klein, Fabian Meder, Karoline Pardun, Kurosch Rezwan. Acta Biomaterialia. Vol. 9. (2013). 7115–7150.
- 4.- Jian Wang, ChunHua Lu, JiRu Xiong. Applied Surface Science. Vol. 298 (2014). 19–25.
- 5.- Yulia Titova, Olga Fedorova, Gennady Rusinov, Aleksey Vigorov, Victor Krasnov, Anna Murashkevich, Valery Charushin. Catalysis Today. Vol. 241 (2015) 270–274.
- 6.- Esfandiar Pakdel, Walid A. Daoud, Xungai Wang. Applied Surface Science. Vol. 275 (2013) 397–402.
- 7.- N. Majoul, S. Aouida, B. Bessaïs. Applied Surface Science. Vol. 331 (2015) 388–391.
- 8.- Elizabeth Pabón Gelves, Sandra Milena Borja Ordóñez, Javier Ordóñez Loza, Alejandro Ramírez Vélez. EIA. Vol. 10. (2013). 123-132.
- 9.- Yilin Wu, Xinlin Liu, Minjia Meng, Peng Lv, Ming Yan, Xiao Wei, Hongji Li, Yongsheng Yan, Chunxiang Li. Journal of Membrane Science Vol. 490. (2015). 169–178.

ESTRATEGIAS EMERGENTES PARA INCREMENTAR EL DESEMPEÑO FOTOELECTROQUÍMICO DE NANOTUBOS DE TiO₂ UTILIZANDO LUZ VISIBLE

J. E. Carrera-Crespo¹, Ignacio González¹

¹ Departamento de Química, Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa, Av. San Rafael Atlixco No. 186, C.P. 09340, Del. Iztapalapa, Cd. de México, México.

edgarcrespo@xanum.uam.mx

RESUMEN

Los nanotubos de TiO₂ (TNAs) han sido decorados con semiconductores de menor band gap a través de métodos químicos, para ser utilizados en aplicaciones con luz visible; sin embargo, los semiconductores acoplados por estas rutas presentan un contacto débil con los TNAs, así como formación de aglomerados. Por esta razón, en este trabajo se proponen estrategias híbridas que permiten sintetizar semiconductores con mejor contacto óhmico, distribución y cristalinidad, incrementando la fotorespuesta de los TNAs, comparada con la obtenida por los TNAs sin y con decorado por métodos convencionales.

1. INTRODUCCIÓN

Los nanotubos de TiO₂ (TNAs) han sido ampliamente considerados en los últimos años para aplicaciones fotoelectroquímicas, debido a sus bajos costos de fabricación, estabilidad química y mayor área superficial, incrementado su desempeño foto(electro)catalítico [1]. Sin embargo, el amplio band gap del TiO₂ (~3.2 eV), limita su uso práctico en aplicaciones utilizando energía solar, por esta razón, los TNAs han sido considerados como materiales soporte, para otros semiconductores con menor band gap y con un favorable alineamiento de bandas, siendo el CdS (con E_g~2.4 eV) uno de los más utilizados, debido a su alto coeficiente de absorción en la región visible [2]. Además, para extender el intervalo de absorción en la región visible, el CdS ha sido acoplado con otros semiconductores de menor band gap, como CdSe y PbS, incrementando el desempeño fotoelectroquímico del fotoelectrodo co-sensibilizado, comparado con los resultados obtenidos utilizando dichos semiconductores por separado [3]. Asimismo, el CdO, un semiconductor con un band gap entre 2.2 y 2.4 eV, es otro candidato a considerar para ser acoplado con el CdS, ya que se ha reportado un notable incremento en la fotoactividad de materiales basados en CdO-CdS comparados con el logrado sólo por el CdS [4]. Por otra parte, uno de los métodos más empleados para acoplar CdS con TNAs, es deposición por baño químico secuencial (SCBD) o SILAR, donde el CdS es formado a partir de la reacción entre los iones Cd²⁺ y S²⁻, localizados cerca de la superficie de los TNAs, por lo tanto, una débil adherencia entre el CdS y los TNAs podría afectar el transporte de carga en la interfase CdS/TNAs [5]. Además, el CdS acoplado por esta ruta presenta baja cristalinidad, así como la formación de aglomerados sobre la superficie de los TNAs [5]. Asimismo, empleando este método sería complicado acoplar los TNAs con nanopartículas de CdO/CdS. Por esta razón, en este trabajo se proponen rutas híbridas, que permiten obtener nanopartículas de CdS con mejor unión en las interfase TiO₂/CdS, mejorando sus propiedades eléctricas, o nanopartículas tipo “core/shell” de CdO/CdS, que permiten extender el espectro de absorbancia en la región visible. Estas rutas se encuentran basadas en el método electroquímico/químico desarrollado por Penner et al. [6], donde las partículas precursoras de cadmio son electrodepositadas sobre los TNAs para asegurar un buen contacto óhmico, seguido por una oxidación térmica del cadmio y, la sulfuración total en una atmósfera de H₂S_(g) del CdO para obtener CdS, o la sulfuración parcial en una solución de Na₂S para obtener CdO/CdS tipo “core/shell”.

2. METODOLOGÍA

Los nanotubos de TiO₂ (TNAs), fueron obtenidos por anodización potenciostática en una celda de dos electrodos durante 4 h a 55 V, empleando un electrolito conteniendo 0.1 M NH₄F y 10% H₂O en etilenglicol. Posteriormente, los TNAs fueron tratados térmicamente a 450° C por 30 minutos. Para la obtención de los TNAs acoplados con CdS o CdO/CdS por las rutas híbridas propuestas, se llevó a cabo la electrodeposición pulsada de cadmio a -3 V vs SCE. Los TNAs con cadmio electrodepositado fueron tratados térmicamente a 400° C por 30 minutos [5], siendo posteriormente sometidos a calentamiento en H₂S_(g) para la sulfuración total del CdO [5], o sumergidos en una solución 0.2 M Na₂S (70:30 agua:etanol, %v) por 6 horas a 60 °C

con agitación, para llevar a cabo la sulfuración parcial del CdO y obtener una estructura CdO/CdS tipo “core/shell” [7]. El acoplamiento de CdS empleando el método de SILAR, fue llevado a cabo a temperatura ambiente, sumergiendo los TNAs en 0.05 M CdSO₄ (70:30 %v etanol:agua) por 1 minuto, enjuagándolo posteriormente con etanol, sumergiéndolo después en 0.05 M Na₂S (70:30 %v etanol:agua), enjuagándolo nuevamente con etanol; este proceso fue repetido 6 veces (6 ciclos). Posteriormente la muestra de SI-CdS/TNAs fue sulfurada en H₂S_(g), a las mismas condiciones que la muestra preparada por la ruta propuesta en este trabajo.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Para elucidar el comportamiento de los TNAs al ser acoplados con CdS, empleando el método propuesto en este trabajo (M1 (1000 ciclos), M2 (2000 ciclos) y M3 (3000 ciclos)), el desempeño fotoelectroquímico y las propiedades eléctricas de los CdS/TNAs fueron estudiadas, siendo comparadas con las mostradas por: 1) TNAs que fueron sometidos a los mismos tratamientos térmicos, pero sin cadmio electrodepositado y sin sulfurar (T-TNAs); 2) TNAs sometidos a los mismos tratamientos térmicos y proceso de sulfuración, pero sin cadmio electrodepositado (TS-TNAs) y; 3) TNAs acoplados con CdS, empleando el método SILAR (SI-CdS/TNAs). La fotorespuesta de los electrodos fue evaluada empleando 1 M Na₂S como electrolito, en una celda de tres electrodos, utilizando una lámpara de xenón a una densidad de potencia aproximada a 100 mW/cm². El comportamiento del potencial a circuito abierto (OCP), en la oscuridad y bajo iluminación, de los electrodos estudiados, es mostrado en la Fig. 1(a).

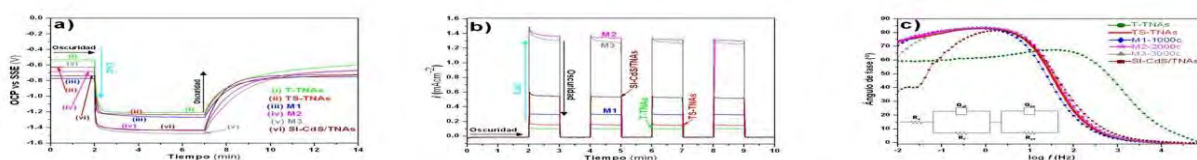


Fig. 1. Caracterización fotoelectroquímica: a) Variación de potencial de circuito abierto (OCP) con el tiempo; b) Transitorios de corriente obtenidos a E=-950 mV vs SSE; y por espectroscopía de impedancia electroquímica en la oscuridad; c) Ángulo de fase vs frecuencia. Para: M1-M3; SI-CdS/TNAs; T-TNAs y TS-TNAs.

Tabla 1. Valores obtenidos del ajuste realizado utilizando el circuito eléctrico equivalente mostrado en la Fig. 1(c).

Electrodo	R_s (Ω cm ²)	Q_{dl} (mho s ⁿ cm ⁻²) (10^{-3})	n	R_f (Ω cm ²)	Q_{sc} (mho s ⁿ cm ⁻²) (10^{-3})	n	R_{ct} (Ω cm ²) (10^4)
T-TNAs	3.27	0.562	0.79	640	0.365	0.77	8.75
TS-TNAs	3.38	3.80	0.89	1040	2.11	1	4.15
M1	3.86	3.46	0.85	1154	2.64	1	2.12
M2	3.33	3.49	0.87	1115	1.83	1	3.90
M3	3.47	3.21	0.88	1451	2.01	1	1.97
SI-CdS/TNAs	5.36	1.65	0.86	8379	1.28	1	0.21

Después de dos minutos en la oscuridad, los electrodos fueron iluminados, observándose una rápida variación del valor de OCP hacia potenciales más negativos, indicando la acumulación de electrones fotoexcitados en la banda de conducción del electrodo. El fotopotencial alcanzado por los SI-CdS/TNAs, es cercano al logrado por la muestra M2, indicando una densidad similar de fotoelectrones libres, que podría relacionarse con la presencia de cantidades similares de CdS en ambas muestras [5]. La respuesta y estabilidad de la densidad de corriente fotogenerada, fue evaluada a -0.95 V vs SSE (Fig. 1(b)). Después de dos minutos en la oscuridad, los electrodos fueron iluminados por 1 minuto, generando una fotorespuesta en corriente, siendo la fotocorriente obtenida por los SI-CdS/TNAs mucho menor que la obtenida por la

muestra M2, a pesar de que la respuesta en fotovoltaje de ambos fue similar (Fig. 1(a)). Este comportamiento podría atribuirse a un mejor contacto óhmico entre el óxido y el CdS en M2, disminuyendo la resistencia al transporte de carga en la interfase CdS/TiO₂. Para elucidar si las propiedades eléctricas de los fotoelectrodos fueron afectadas por el proceso de síntesis del CdS, éstos fueron analizados por espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS), en la oscuridad, en una solución 1M Na₂S, al potencial de circuito abierto, con una amplitud de perturbación de ± 10 mV vs SSE, en un intervalo de frecuencias de 100 kHz a 0.01 Hz. El diagrama de Bode obtenido para los T-TNAs (Fig. 1(c)) muestra un pico ancho a altas frecuencias, y el ángulo de fase máximo es cercano a 70°, mientras que el diagrama de fase obtenido para los TS-TNAs, quienes fueron sometidos al proceso de sulfuración, el pico ancho es movido a la región de frecuencias bajas y el ángulo de fase máximo es cercano a 90°, siendo los diagramas de Bode obtenidos para las muestras M1-M3 muy parecidos al de los TS-TNAs. Sin embargo, el diagrama de Bode obtenido para los SI-CdS/TNAs, muestra un comportamiento diferente a bajas frecuencias. Los datos experimentales fueron ajustados y analizados utilizando el programa EQUIVCRT, empleando el circuito eléctrico equivalente (cee) mostrado en la Fig. 1(c), donde R_s es la resistencia del electrolito, R_f es la resistencia al transporte de carga en la película (TiO₂ o CdS/TiO₂), Q_{dl} es un elemento de fase constante (CPE) asociado con la capacitancia de la doble capa, R_{ct} es la resistencia a la transferencia de carga en la interfase electrodo/electrolito, y Q_{sc} es un CPE asociado con la capacitancia del espacio carga [8]. Los resultados obtenidos en el ajuste son mostrados en la Tabla 1, donde los valores para los CPE, asociados con la capacitancia de la doble capa y el espacio carga, son mayores para los TS-TNAs que para los T-TNAs. Además, para los TS-TNAs, el valor de *n* de Q_{sc} incrementa a 1 (valor asociado a un capacitor ideal [8]), y este valor es mantenido en todos los electrodos que fueron sometidos al proceso de sulfuración, indicando que el azufre tiene un efecto en las propiedades capacitivas de los electrodos. Asimismo, como se muestra en la Tabla 1, los valores de la resistencia al transporte de carga (R_f), obtenidos para las muestras M1-M3, están en un intervalo de 1115 a 1451 Ω cm², indicando que esta resistencia prácticamente no es afectada por la cantidad de CdS acoplado. Por otra parte, los TNAs decorados con CdS empleando el método de SILAR, presentaron un incremento considerable en esta resistencia (8379 Ω cm²). Estos resultados confirman un mejor contacto óhmico entre el óxido y el calcogenuro, cuando los TNAs son acoplados con CdS empleando una ruta electroquímica/térmica/química.

Por otra parte, para extender el intervalo de absorbancia en la región visible, las nanopartículas de CdO fueron parcialmente sulfuradas en una solución de Na₂S, para obtener CdO/CdS tipo “core/shell”. Los difractogramas obtenidos para los TNAs con cadmio térmicamente oxidado y posteriormente sulfurado parcialmente (Fig. 2(a)), muestran picos a 2θ= 33.1° y 66.1°, asociados con los planos de difracción (111) y (311), de la fase cúbica del CdO [9], respectivamente. Asimismo, dos picos correspondientes a los planos de difracción (111) y (220) de la estructura cúbica del CdS, son detectados a 2θ= 26.4° y 43.9°, respectivamente [10]. Asimismo, el espectro de absorbancia de los TNAs muestra la transición característica del TiO₂ a aproximadamente 380 nm (Fig. 2(b)). Cuando el cadmio es electrodepositado sobre los TNAs y posteriormente oxidado térmicamente, la absorbancia en la región visible es incrementada cerca de los 575 nm, debido a la presencia de CdO (Fig. 2(b)). Otro aumento es detectado alrededor de los 475 nm, después de que los TNAs con CdO fueron sulfurados parcialmente, indicando la formación de CdS. Además, que no haya sido modificada en el espectro de absorbancia la transición asociada al CdO, después de llevar a cabo la formación de CdS, indica que cada semiconductor contribuye por separado a la absorción de fotones y, que al encontrarse formando una estructura núcleo/coraza, actúan en sinergia extendiendo el espectro de absorción en la región visible.

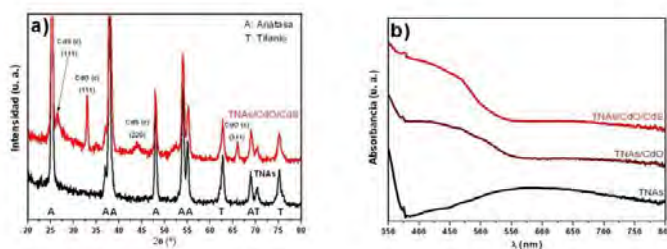


Fig. 2. Espectros de XRD obtenidos para TNAs y TNAs/CdO/CdS; b) Espectros de absorbancia obtenidos para TNAs, TNAs/CdO y TNAs/CdO/CdS.

4. CONCLUSIONES

La ruta híbrida propuesta en este trabajo, permite mejorar las propiedades eléctricas de los TNAs y el contacto óhmico en la interfase CdS/TNAs, incrementando el desempeño fotoelectroquímico de los electrodos, comparado con el obtenido por TNAs acoplados con CdS por métodos convencionales. Además, variando el último proceso de esta ruta, es posible obtener nanopartículas de CdO/CdS tipo “core/shell”, extendiendo el espectro de absorbancia en la región visible. Asimismo, se continúa con el estudio de la incorporación de azufre a los TNAs, a través de rutas electroquímicas/químicas, donde los primeros resultados muestran un incremento de absorbancia de los TNAs sulfurados.

5. REFERENCIAS

- [1] S. Palmas, M. Mascia, A. Vacca, I. Tredici, *Int J Photoenergy*, **ID 173760** (2013)
- [2] M. Qorbani, N. Naseri, O. Moradlou, R. Azimirad, A. Z. Moshfegh, *Appl Catal B-Environ*, **162**, 210 (2015)
- [3] P. Wang, Y. Zhang, L. Su, W. Gao, B. Zhang, H. Chu, Y. Wang, J. Zhao, W. W. Yu, *Electrochim Acta*, **165**, 110 (2015)
- [4] S. V. Kahane, R. Sasikala, B. Vishwanadh, V. Sudarsan, S. Mahamuni, *Int J Hydrogen Energ*, **38**, 15012 (2013)
- [5] J. E. Carrera-Crespo, M. E. Rincón, F. González, E. Barrera, I. González, *J Solid State Electr*, **DOI 10.1007/s10008-016-3282-8** (2016)
- [6] R. M. Penner, *Acc Chem Res*, **33**, 78 (2000)
- [7] A. Brayek, M. Ghoul, A. Souissi, I. B. Assaker, H. Lecoq, S. Nowak, S. Chaguetmi, S. Ammar, M. Oueslati, R. Chtourou, *Mater Lett*, **129**, 142 (2014)
- [8] S. Y. Chae, P. Sudhagar, A. Fujishima, Y. J. Hwang, J. Oh-Shim, *Phys Chem Chem Phys*, **17**, 7714 (2015)
- [9] C. Danuş, G. G. Rusu, M. Dobromir, M. Rusu, *Appl Surf Sci*, **255**, 2665 (2008)
- [10] M. Sabet, M. Salavati-Niasari, O. Amiri, *Electrochim Acta*, **117**, 504 (2014)

2016
Pachuca, Hidalgo

EVALUACIÓN QUÍMICO-ÓPTICA DE COMPUESTOS DE TIPO FENILENVINILIDENOS CON DIFERENTES SUSTITUYENTES PARA SU USO EN CELDAS SOLARES ORGÁNICAS

Osnat Zapata Arteaga^{1a}, Rosa Ángeles Vázquez García^{1a}, Karina Alemán Ayala^{1b}, Esteban Rueda Soriano^{1b}, Verónica Salazar Pereda^{1c}, José Luis Maldonado^{2d}, Arián Espinosa Roa^{2d}, Mario Alejandro Rodríguez Rivera^{2d}.

¹Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo. ^aÁrea Académica de Ciencias de la Tierra y Materiales, ^bÁrea Académica de Computación y Electrónica, ^cÁrea Académica de Química. Cd. Universitaria, C.P. 42184, Pachuca, Hgo., México.

²Grupo de Propiedades Ópticas de la Materia (GPOM), ^dCentro de Investigaciones en Óptica A.C. Loma del Bosque # 115, Col. Lomas del Campestre, 37150, León Guanajuato, México.

Resumen

Una serie de oligómeros con grupos quinolina, trifenilamino y tiofeno fueron sintetizados como materiales donadores (D) para dispositivos orgánicos fotovoltaicos. Estas moléculas pequeñas (SM) fueron caracterizadas por ¹H-RMN, EM-FAB⁺, de UV-Vis y Voltamperometría Cíclica. Su comportamiento como dispositivos fotovoltaico fueron evaluadas sistemáticamente. Conjuntamente, se realizaron predicciones teóricas de estados excitados, niveles energéticos y absorción de UV-Vis usando métodos computacionales de teoría del funcional de la densidad (DFT) bajo distintos funcionales y conjuntos de base. Finalmente se fabricaron dispositivos fotovoltaicos utilizando una arquitectura de heterounión de volumen (BHJ) bajo condiciones ambientales normales usando los compuestos sintetizados como capa activa. Ambos compuestos exhibieron películas de buena calidad. Finalmente se realizó la caracterización eléctrica de los dispositivos y se midieron eficiencias de conversión promedio de 0.38 y 0.66 % respectivamente.

Introducción

Los dispositivos orgánicos fotovoltaicos (OPVs) son considerados hoy en día como una tecnología prometedora en el área de conversión energética. Su versatilidad en cuanto a ligereza, aplicaciones, flexibilidad y bajos costos de producción la hacen una alternativa atractiva para nuevas aplicaciones. Con el rápido progreso en semiconductores orgánicos, los dispositivos OPVs basados en polímeros han logrado alcanzar eficiencias mayores al 9% para arreglos de unión simple y mayores al 10.6% para arreglos en tándem. Por otro lado, los dispositivos basados en moléculas pequeñas han logrado eficiencias mayores a 9% para dispositivos de unión simple y mayores a 12 % para dispositivos en tándem⁽¹⁾. Por lo tanto, es posible decir que ambos llevan un avance a la par en cuanto a la eficiencia de conversión. Sin embargo, existen características específicas que hacen muy atractivas a las moléculas pequeñas como lo son; estructura molecular bien definida, mayores voltajes de circuito abierto y un mayor control para modificar los niveles energéticos. Aunque es claro que las eficiencias aún se encuentran por debajo de las de dispositivos a base de silicio, diversos autores consideran que alcanzar eficiencias de un 15 % las harían aptas para competir de forma comercial en aplicaciones donde su contraparte no puede hacerlo⁽²⁾.

Diseño molecular, síntesis y caracterización.

Se realizó el diseño de dos oligómeros con arquitectura Donador-Aceptor-Donador-Aceptor-Donador y sus características fueron evaluadas por medios computacionales usando Teoría del Funcional de la Densidad (DFT) y cálculos dependientes en el tiempo del Funcional de la Densidad (TD-DFT) al nivel de B3LYP/6-31G y BHandHLYP/6-31G(d). Se ha reportado que estos funcionales y conjuntos de base proveen buenas aproximaciones para investigar propiedades ópticas y electrónicas de moléculas pequeñas con aplicaciones en celdas solares. ⁽³⁾ Posteriormente, se realizó la síntesis de dos oligómeros (OSO1, OSO2 Figura 1) mediante reacciones consecutivas de condensación y acoplamiento catalizados por Pd. Los compuestos fueron caracterizados en película por UV-Vis y Voltametría Cíclica y correlacionados con los valores obtenidos por métodos computacionales.

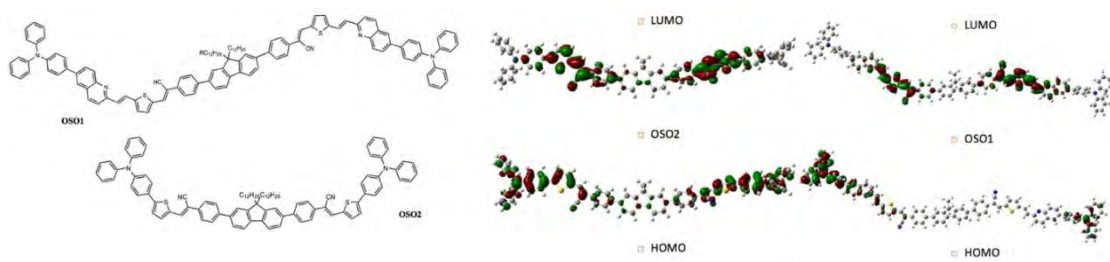


Figura 3 Estructuras OSO 1, OSO2 y densidades electrónicas en HOMO y LUMO calculadas por DFT bajo el funcional B3LYP y conjunto de base 6-31G.

Finalmente, se fabricaron dispositivos procesados en solución mediante una estructura de heterounión en volumen usando concentraciones de 30 y 34 mg/mL en relaciones de 1:1, 1:2 y 1:3 Donador:Aceptor (OSO1: PC₆₁BM, OSO2: PC₆₁BM) en un arreglo ITO/PEDOT:PSS/SM/PC₆₁BM/PFN/metal de fields (capa transportadora de electrones, mezcla de bismuto, indio y estaño). Se realizaron tratamientos térmicos después de depositar las capas activas a 120°C y 150°C y se evaluó su comportamiento mediante la obtención de curvas características de (J-V) en barridos de -0.3 a 1V utilizando un simulador solar calibrado a 100mW/cm² para iluminar la celda solar.

Discusión de resultados

Se observó una buena correlación entre los valores experimentales y teóricos de las propiedades ópticas (Tabla 1), para el caso de los niveles energéticos se observaron ligeras variaciones en los niveles HOMO, por lo que otro funcional o conjunto de base podría evaluarse. Sin embargo, los niveles LUMO y band gap permiten identificar de manera adecuada moléculas y grupos funcionales que se adecuen correctamente a los niveles energéticos del aceptor (PC₆₁BM) y el del espectro solar que se desea absorber (Tabla 2). Se obtuvieron eficiencias promedio de 0.66 % (Tabla 3) para OSO2, lo que resulta un valor prometedor para una serie de moléculas no reportadas bajo una arquitectura D-A-D-A-D. De igual forma, se logró identificar si la densidad electrónica en el estado excitado efectivamente se localizaba en los fragmentos electroattractores, lo que permitiría como trabajo futuro hacer diseños más eficientes de materiales donadores.

Tabla 4 Propiedades ópticas teóricas y experimentales

Propiedades ópticas			
Molécula	abs λ_{max} (nm)teórico	abs λ_{max} (nm) (Sol)experimental	abs λ_{max} (nm) (film)experimental
OSO1	450	461	455
OSO2	432	469	489

Tabla 2 Propiedades electroquímicas, teóricas y experimentales.

Propiedades electroquímicas OSO1, OSO2						
Molécula	Teórico			Experimental		
	HOMO (eV)	LUMO (eV)	Eg (eV)	HOMO (eV)	LUMO (eV)	Eg (eV)
OSO1	-5.23	-2.82	2.4	-4.88	-2.65	2.23
OSO2	-5.19	-2.5	2.68	-4.96	-2.7	2.26

Promedios OSO2				
Relacion (D:A)	1:1 (120°C)	1:2 (120°C)	1:3 (120°C)	1:3 (150°C)
Voc (V)	0.62	0.65	0.52	0.65
Jsc mA/cm ²	1.12	1.96	3.48	3.67
FF %	0.23	0.28	0.29	0.28
PCE %	0.14	0.3	0.52	0.66

Tabla 5 Valores promedio para dispositivos a base de OSO2:PCBM

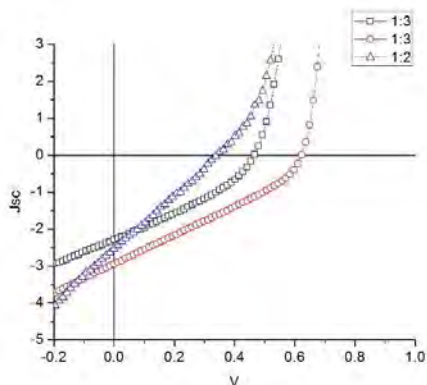


Figura 4 Curvas J - V para distintas relaciones de OSO₂:PCBM

Referencias

1. Zhang Q, Kan B, Liu F, Long G, Wan X, Chen X, et al. Small-molecule solar cells with efficiency over 9%. *Nat Photonics*. Nature Publishing Group; 2014; 9(1):35-41.
2. Abdulrazzaq O a., Saini V, Bourdo S, Dervishi E, Biris AS. Organic Solar Cells: A Review of Materials, Limitations, and Possibilities for Improvement. *Part Sci Technol*. 2013; 31(5):427-430.
3. Wang D, Zhang X, Ding W, Zhao X, Geng Z. Density functional theory design and characterization of D-A-A type electron donors with narrow band gap for small-molecule organic solar cells. *Comput Theor Chem*. Elsevier B.V.; 2014; 1029:68-78.

Agradecimientos

CeMie-Sol/27 207450 (CONACyT-SENER, México).



2016
Pachuca, Hidalgo

51° Congreso Mexicano de Química
35° Congreso Nacional de Educación Química

SÍNTESIS DE NANOPOLVOS DE ÓXIDOS DE HIERRO POR EL MÉTODO DE PRECIPITACIÓN CONTROLADA

Jimmy A. Morales Morales

Facultad de Ciencias Básicas, Universidad Santiago de Cali, Cali, Colombia, jim.ale.mor@gmail.com

Resumen

Una mayor atención se ha prestado a la síntesis de nanopartículas de hematita recientemente debido a sus propiedades y aplicaciones en diversos campos de la tecnología moderna. La ruta acuosa se ha encontrado ser más simple y más versátil que las rutas no acuosas. En este estudio nanopolvo de α -Fe₂O₃ (hematita) fueron sintetizados por el método de precipitación controlada en tres etapas: la precipitación de precursores, lavado y calcinación. La precipitación se controla con cloruro férrico como precursor, e hidróxido de sodio como agente de precipitación, en agitación constante y pH 6. Se probó diferentes tiempos de reacción: 1 y 2 días. Con un día de reacción, la síntesis de hematita acompañado de maghemita, se verificó mediante XRD. Después de 2 días de reacción se obtuvo hematita y maghemita en mayores cantidades, pero con impurezas de magnetita. Esta es una observación interesante ya que las impurezas de magnetita no se han informado en la síntesis de hematita por el método de precipitación controlada. Se encontró que el tiempo de reacción y lavados repetidos y la fuerza de convección que se utilizó en el proceso de síntesis, jugaron un papel importante en la determinación de la transformación de fases de óxidos de hierro y de tamaño de partícula. La formación y transformación de las fases se confirmó en diferentes tiempos de reacción y lavados repetidos por análisis de difracción de rayos X, FT-IR, Raman y SEM. Las muestras de reacción de dos días, se lavaron y calcinación a 425 °C, con un tamaño de menos de 100 nm asociado con una mezcla de hematita y magnetita y maghemita, con morfología casi esférica en forma de placa y los agregados están formados por partículas primarias semiesféricas cuyo tamaño, al parecer es del orden de nanómetros.

Introducción

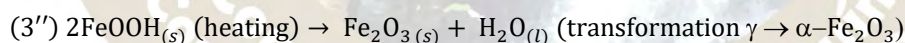
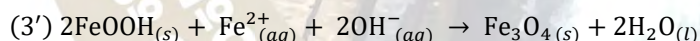
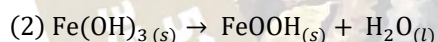
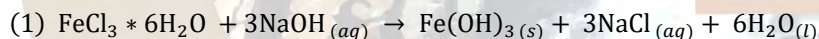
Para ser usados los óxidos de hierro en la biotecnología, la nanomedicina y la remediación ambiental, principalmente requiere que sus partículas tengan ciertas características que pueden lograrse mediante el control de la síntesis de óxido respectivo. Una variedad de técnicas se han utilizado para fabricar los nanomateriales de hematitas con morfología deseada (por ejemplo nanoalambres, nanofibras, etc.) para aplicaciones diversas. Los métodos que se han empleado para la síntesis de hematitas o bien pueden ser basados en una solución –húmedo- o no –seco-. La síntesis húmeda incluye métodos tales como la termólisis / hidrólisis, la precipitación / coprecipitación forzada, que en el caso de hematita podría implicar la síntesis de un intermedio (ferrihidrita, goetita o ambos), seguido de deshidroxilación a alta temperatura [1], o la síntesis sol-gel, que implica la disolución de la Fe³⁺ y un compuesto orgánico para formar el sol, concentrando el sol por eliminación de agua para formar el gel y el tratamiento térmico posterior para obtener el producto requerido [2] o hidro síntesis / solvothermal en el que la hematita α -Fe₂O₃ es precipitada a alta temperatura (que van desde 160 a aproximadamente 280 °C) [3-7]. Los métodos secos podrían ser cualquiera de los procesos de descomposición / combustión térmicas (se produce reacción en la fase de vapor. Por ejemplo, condensación de vapor químico, la pirólisis por láser y descarga de arco) o reacción química en estado sólido (aquí las reacciones tienen lugar en estado sólido, por ejemplo mecanoquímica de alta energía o un molino de bolas, que implica la molienda de los precursores a alta energía para formar los nanomateriales) [8]. Sin embargo, estos métodos implican un equipo especial, altas temperaturas, y la eliminación de impurezas es tediosa, requieren mucho tiempo y un costo alto. El proceso de precipitación controlada se ha utilizado para la preparación de polvos nano o submicro en una variedad de óxidos metálicos utilizando sales inorgánicas como precursores [9]. La síntesis de nanopartículas magnéticas con tamaño controlado ha sido durante mucho tiempo un interés científico y tecnológico. Sin embargo, las propiedades físicas y químicas uniformes de nanopartículas magnéticas dependen en gran medida de la ruta de síntesis y cómo desarrollar una manera simple y efectiva para sintetizar partículas magnéticas con alta dispersión y distribución de tamaños estrecha sigue siendo un desafío. En este trabajo, se sintetizaron nanopolvos de óxido férrico por vía precipitación controlada usando precursor de cloruro de hierro.

Estructura y propiedades morfológicas y la relación estructura-síntesis se describen y discuten por Raman, FTIR, DRX y SEM.

Materiales y Métodos

Todos los productos químicos fueron de grado analítico y se utilizaron tal como se recibieron sin purificación adicional. Se utilizó agua destilada para la preparación de soluciones y el lavado de las muestras sintetizadas. La síntesis de nanopulvos de óxido de hierro se llevó a cabo en 3 etapas: precipitación, lavado y tratamiento térmico de la siguiente manera: (1) Precipitación se realizó con 250 ml de solución de precursor de Fe (III) 1M. Una solución de NaOH 6M se añadió entonces gota a gota (velocidad de goteo = 1 ml min⁻¹) a la mezcla en agitación a temperatura ambiente. El valor de pH se define de acuerdo con las condiciones experimentales dadas en la referencia [10] y se mantuvo durante la síntesis. La dispersión resultante se agitó continuamente a temperatura ambiente. El tiempo de reacción se ajustó a 24 horas y 48 horas y se evaluó la evolución de la síntesis. La muestra se toma todos los días de la síntesis de (muestra M-I 24 horas y la muestra M-II 48 horas, calcinado 450 °C), y se examinó el tamaño de grano a través del microscopio metalográfico y se analizó mediante XRD para determinar las fases cristalinas presentes en cada muestra. (2) La eliminación de los subproductos generados en la síntesis de lavados consecutivos. La suspensión coloidal resultante, que contiene las nanopartículas, se lavó mediante centrifugación repetida a 3.800 rpm. La fase sólida se separa y se re-dispersó en agua destilada usando un baño ultrasónico. Este proceso se realizó en la muestra M-I y también cuatro veces en la muestra M-II. La conductividad de la fase fluida se mide para determinar la presencia de NaCl en la fase sólida y después determinar el nivel de cloruros. Después de que la muestra se calienta para evaporar durante 4 horas a 80 °C. (3) El tratamiento térmico, el producto se enfrió a temperatura ambiente y finalmente se calcinó a 425 °C durante 4 h. finalmente se obtiene un polvo rojizo.

Se obtiene la precipitación cuando la cantidad de solución de NaOH y FeCl₃·6H₂O alcanza una condición estequiométrica. En el punto de equivalencia, los iones de hierro en la solución tienen una carga positiva de +2, y por lo tanto la síntesis comienza a partir de iones ferrosos mediante la reacción con iones hidroxilo y producir óxido de hierro (III) hidratado [10], las reacciones siguientes se proponen para el mecanismo de los nanopulvos sintetizados aquí [11-14]:



De la ecuación. (1), (2) y (3'), se sugiere que la precipitación obtenida en la primera etapa de la síntesis de nanopartículas es FeOOH, o goetita [11] y los hidróxidos férricos y ferrosos se precipitan. Estas reacciones son muy rápidas. En segundo lugar, el hidróxido férrico se descompone para FeOOH Ec. (2), debido a la baja actividad de agua de la solución de NaCl resultante en una reacción más lenta. Por último, una reacción en estado sólido entre FeOOH y Fe(OH)₂ se lleva a cabo Ec (3'), debido a la baja actividad de agua de la solución. El hidróxido ferroso (Fe(OH)₂) formado a partir de la reacción de Fe²⁺ y de iones hidroxilo, no puede ser consumido rápidamente debido a que la reacción en fase sólida progresa relativamente con lentitud [15]. Esto fue apoyado por el hecho de que gran parte de la FeOOH todavía se mantiene incluso después de 24 - 48 h, como se muestra en la figura 1(a) y 1(b). El mecanismo de reacción general es una ecuación de equilibrio dinámico en el que la concentración y el tamaño de las nanopartículas de Fe₃O₄ están influenciados por [Fe³⁺], [Fe²⁺] y [OH⁻], así como la actividad de agua de la solución. [12].

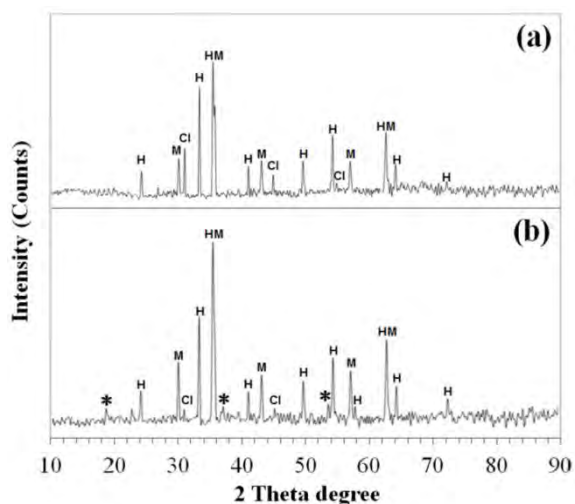


Figura 1. Patrón XRD de las nanopartículas de óxido de hierro preparados por síntesis húmeda (a) de la muestra (M-I) después del primer lavado, (b) de la muestra (M-II) después de tres lavados sucesivos (**H** = α - Fe_2O_3 , **M** = γ - Fe_2O_3 , * = Fe_3O_4 and **Cl** = haluro).

El mecanismo de crecimiento de los cristales puede ser la combinación de O-R y las vías de O-A. Se puede explicar el aumento de tamaño de las nanopartículas obtenidas con el aumento del tiempo de reacción, mayor número de lavados (comparación de DRX muestra M-I y M-II, figura 1(a) y 1(b)). Esto se obtiene cuando se agitó durante 48 horas a temperatura ambiente y se lavó tres veces. Esto se debe a una mayor probabilidad de crecimiento de cristales que tendrá lugar en el proceso. En menor medida, la concentración de Fe(II) y la agitación de la suspensión también influyen en la naturaleza del producto final, pero afectan principalmente a la cinética de la reacción. Las variaciones de estos parámetros llevaron a la formación de otras fases. El último paso es el proceso de calcinación Ec. (3 "). Una etapa secundaria de crecimiento de los cristales sucede en este paso. Se puede explicar el efecto de la calcinación de temperatura en la formación de nanopartículas de hematita. El proceso de calcinado fue un proceso de crecimiento de los cristales incompletos. Hay dos tipos de cristales bien conocidos de Fe_2O_3 : maghemita (la fase γ) con estructura cúbica y hematita (la fase α) con estructura romboédrica. La transición de fase de $\gamma \rightarrow \alpha$ - Fe_2O_3 tiene lugar durante la calcinación a aproximadamente $450\text{ }^\circ\text{C}$ [13]. La transformación de fase que se produce durante la calcinación da lugar a polvo α - Fe_2O_3 , que han sido objeto de considerable agregación y crecimiento del grano [14]. Las características de las nanopartículas de hematita obtenidas fueron influenciadas por los parámetros en cada paso de la preparación de la muestra como el proceso de mezclado, aumento del tiempo de reacción, mayor número de lavados, el proceso de agitación, y el proceso de calcinación.

Conclusión

La síntesis de precipitación controlada se ha realizado con éxito para fabricar nanopolvos α - Fe_2O_3 a una temperatura relativamente baja. El método de síntesis de nanopartículas de Fe_2O_3 se investigó con un enfoque en la estructura y propiedades morfológicas de superficie, la relación síntesis-estructura y la naturaleza de los nano-cristales Fe_2O_3 . Se determinó que el tiempo de reacción y lavados repetidos y la fuerza convectiva utilizados en el proceso de síntesis jugaron un papel importante en la determinación de la transformación de los óxidos de hierro y de tamaño de partícula y de fases. La formación / transformación de fases a diferente tiempo de reacción y lavados repetidos se confirmó por análisis XRD. Esta es una observación interesante ya que las impurezas de magnetita no se han informado en la síntesis de hematita por el método de precipitación controlada. A partir de imágenes de SEM, se exhibió los nanopolvos Fe_2O_3 sintetizados por vía precipitación controlada con un diámetro medio $< 100\text{ nm}$ y la morfología de las partículas de agregados es de forma de placa en forma casi hemisférica y alargada debido a las partículas primarias nanométricas posiblemente pueden unirse para formar pequeños aglomerados lineal y estructuras

que pueden ser "transformados" en tabletas, barras o barras. Los datos de FTIR, mostraron la presencia de estiramientos modo Fe-O de Fe_2O_3 . Con la ayuda de los espectros Raman, los nanopolvos fueron claramente identificados principalmente como hematites mezclada con maghemita por sus bandas espectrales y el parámetro de red "a" y el espaciamento interplanar D_{hkl} característico. La eliminación de impurezas por simple oxidación de la magnetita puede generar una mezcla de nanopolvos de hematita y maghemita con potencial aplicación. Esta mezcla de nanopartículas de óxidos metálicos podría ser de gran importancia para la eliminación de metales pesados tóxicos del subsuelo, aplicaciones tecnológicas e industriales.

Bibliografía

- [1] L. Huo, Q. Li, H. Zhao, L. Yu, S. Gao, J. Zhao, Sol-gel route to pseudocubic shaped $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ alcohol sensor: preparation and characterization, *Sensors Act. B: Chem*, 107, 915-920, 2005
- [2] S. Pandey, S. Misha. Sol-gel derived organic-inorganic hybrid materials: synthesis, characterizations and applications. *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 59, 73-94, 2011
- [3] Q. Wenqing, Y. Congren, Y. Ran, and G. Guanhua, Hydrothermal Synthesis and Characterization of Single-Crystalline $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ Nanocubes, *J. Nanomat*, 2011, 1-5, 2011
- [4] A. Burukhin, B. Churagulov, N. Oleynikov, V. Knot'ko Hydrothermal synthesis of mesoporous iron oxide powders, Joint Sixth International Symposium on Hydrothermal Reactions and Fourth Conference on Solvo-Thermal Reactions, Kochi, Japan, ,561-564. 25-28 July, 2000
- [5] K. Byrappa, T. Adschiri, Hydrothermal technology for nanotechnology, *Prog. Cryst. Grow. Ch. Mat.*, 53, 117-166, 2007
- [6] S. Park, H. Kheel, G. Sun, T. Ko, W. In Lee, and Ch. Leel, Acetone Gas Sensing Properties of a Multiple-Networked Fe_2O_3 -Functionalized CuO Nanorod Sensor, *J. Nanomat*, 2015, 1-5, 2015
- [7] L. Diamandescu, D. Mihaila-Tarabasanu, N. Popescu-Pogrión, Hydrothermal transformation of $\square\text{-FeOOH}$ into $\square\text{-Fe}_2\text{O}_3$, in the presence of silicon oxide, *Mater Lett* 27, 253-25, 1996
- [8] H. Karami. Synthesis and Characterization of Iron Oxide Nanoparticles by Solid State Chemical Reaction Method. *J. Cluster Sci.* 21, 11-20, 2010
- [9] J. Rockenberger, E.C. Scher, A.P. Alivisatos, A New Nonhydrolytic Single-Precursor Approach to Surfactant-Capped Nanocrystals of Transition Metal Oxides, *J. Am. Chem. Soc.* 121 11595, 1999
- [10] Berrones M. de los Á, Lascano, L., Síntesis de nanopartículas de hematita por el método de precipitación controlada, *Revista Politécnica*, 30, 91-99, 2009
- [11] T. Nurhayati, F. Iskandar, M. Abdullah and Khairurrijal, Syntheses of Hematite ($\square\text{-Fe}_2\text{O}_3$) Nanoparticles Using Microwave-Assisted Calcination Method, *Mater. Sci. Forum*, 737 pp 197-203, 2013
- [12] M. C. Mascolo, Y. Pei and T. A. Ring, Room Temperature Co-Precipitation Synthesis of Magnetite Nanoparticles in a Large pH Window with Different Bases, *Mater.* 6, 5549-5567, 2013
- [13] B. Wang, Q. Wei, Sh. Qu, Synthesis and Characterization of Uniform and Crystalline Magnetite Nanoparticles via Oxidation-precipitation and Modified co-precipitation Methods, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 8, 3786-3793, 2013
- [14] J. Morales, J.L. Tirado, C. Valera, Preferential X-ray line broadening and thermal behavior of $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, *J. Am. Ceram. Soc.* 72, 1244-1246, 1989
- [15] T. Iwasaki, N. Sato, H. Nakamura, S. Watano, An experimental investigation of aqueous-phase synthesis of magnetite nanoparticles via mechanochemical reduction of goethite, *Adv Powder Tech* 24, 482-486, 2013

HIDROTALCITA CU/AL CALCINADA COMO CATALIZADOR EN LA SÍNTESIS DE TRIAZOL-DIHIDROPIRIMIDINONA (T-DHPM)

*Itzel Guadalupe López Álvarez¹, Guillermo Enrique Negrón Silva*¹, Deyanira Ángeles Beltrán¹, Leticia Lomas Romero²*

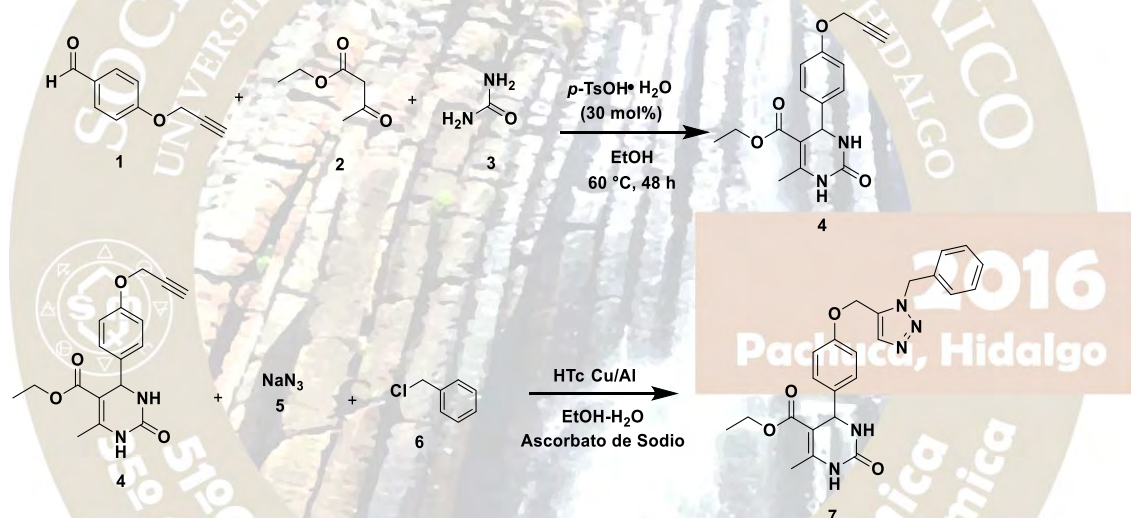
¹ Universidad Autónoma Metropolitana, Departamento de Ciencias Básicas. Av. San Pablo No. 180, Azcapotzalco, Ciudad de México. C.P. 02200. México

² Universidad Autónoma Metropolitana, Departamento de Química, San Rafael Atlixco No.186, Iztapalapa, Ciudad de México, C.P. 09340, México.

* Autor para correspondencia: gns@correo.azc.uam.mx

Resumen

Se preparó el catalizador hidrotalcita calcinada (HTc) Cu/Al, el cual fue utilizado en la síntesis de etil 4-(4-((1-bencil-1H-1,2,3-triazol-5-yl)metoxi)fenil)-6-metil-2-oxo-1,2,3,4-tetrahidropirimidina-5-carboxilato (T-DHPM), mediante una reacción de tres componentes (MCR), de manera simple rápida y eficiente (Química “Click”), en condiciones amigables para el medio ambiente como se muestra en el esquema 1.



Esquema 1. Síntesis “Click”- MCR de T-DHPM.

Introducción

Los hidróxidos dobles laminares (llamados generalmente LDH's por su nombre en inglés, Layered Double Hydroxides) o materiales tipo hidrotalcita, tienen una estructura similar a la de la brucita, $Mg(OH)_2$, donde el Mg^{2+} se encuentra coordinado octaédricamente a seis grupos hidroxilo. Dichos octaedros se unen por las orillas formando láminas infinitas, las cuales están apiladas y se mantienen unidas entre sí por puentes de hidrógeno. Una estructura tipo LDH se forma cuando una fracción de los cationes divalentes es reemplazada isomórficamente, por cationes trivalentes de radio iónico similar al del Mg^{2+} , de manera tal que las láminas adquieren una carga positiva, dicha carga es compensada por aniones que se sitúan en la región interlamina, junto con moléculas de agua de hidratación. [1-3] Es posible preparar una amplia variedad de compuestos con estructura LDH, de fórmula general: $[M^{II}_{(1-x)} M^{III}_x (OH)_2] An^{-x/n} \cdot mH_2O$. Las hidrotalcitas Cu/Al se han sintetizado por descomposición de complejos amoniacales de cobre con $\gamma-Al_2O_3$ o por precipitación con carbonato de sodio y nitrato de cobre II.[4] Por esta última técnica la calcinación de $Na_2Al_2(CO_3)_2 \cdot 9 \cdot H_2O$ produce $NaAlO_2$ la cual compite con la formación de $CuAl_2O_4$. [4] De acuerdo con Reichle [5], las hidrotalcitas Cu/Al solo pueden sintetizarse usando soluciones acuosas de bicarbonato debido a su alto pH, así el cobre precipita como carbonato hidróxido de cobre (malaquita), de esta manera, las hidrotalcitas Cu-Al- CO_3 son siempre óxidos mixtos con la fase malaquita.[6] Los compuestos tipo

hidrotalcita poseen carácter básico [7] y propiedades de intercambio aniónico las hacen útiles en múltiples reacciones de transformación y síntesis orgánica. Los LDH Cu-Al se han utilizado exitosamente en la adsorción de CO₂ [8], oxidación de estireno [9] y de fenol [10], adición aza-Michael de aminas a compuestos α,β -insaturados [11], síntesis de 1,2-propanodiol [12], oxidación de clorofenoles [13], producción de agua por desplazamiento agua-gas [14], entre muchas otras. La reacción de cicloadición 1,3 dipolar inducida térmicamente entre una azida y un alquino terminal descubierta por Huisgen [15] constituye una ruta eficiente y simple para la síntesis de 1,2,3-triazoles como mezcla de regio isómeros 1,4 y 1.5. Sharpless y su grupo demostraron que el Cu actúa como catalizador en la síntesis regioselectiva de 1,4-triazol de manera simple rápida y eficiente (Química “Click”) [16]. Posteriormente Fokin y su grupo [17] reportaron la síntesis regioselectiva de 1,2,3-triazoles 1,4, mediante una reacción de tres componentes (MCR), generando in situ la azida orgánica. En 1891 Pietro Biginelli [18] reportó la síntesis de 3,4-dihidropirimidin-2(1H)-ona (DHPM), a partir de la condensación de tres componentes: un aldehído aromático, urea y acetato de etilo.

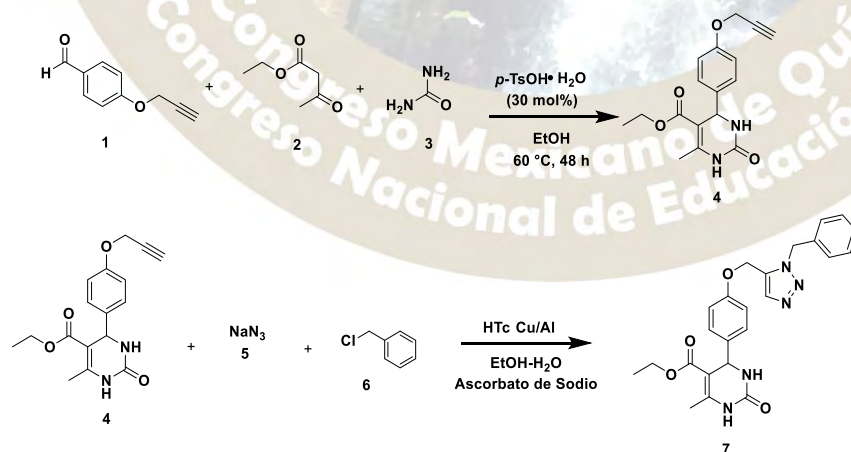
Parte Experimental

Síntesis de Hidrotalcita calcinada (HTc) Cu/Al 3:1.

Se prepararon dos soluciones: una de 16.6g de Cu(NO₃)₂•2.5H₂O y Al(NO₃)₃•9H₂O (en las proporciones necesarias para satisfacer la relación molar) en 166.6ml de una solución 0.5 M de Na₂CO₃. Las soluciones se añadieron simultáneamente en un matraz de bola de tres bocas con agitación magnética, el matraz se encontraba sumergido en un baño de aceite a una temperatura de 40°C. Al finalizar la adición de las soluciones la mezcla resultante se dejó añejar durante 15 minutos, pasado este tiempo la mezcla se filtró al vacío y se lavó varias veces con agua desionizada. El gel resultante se secó en una estufa a 80°C durante 12 horas y se obtuvo el sólido (HT). [6] El material se calcinó usando una rampa de calentamiento de 10°/min de T_{amb} a 600°C durante 6 horas. El material calcinado se etiquetó como HTc.

Síntesis de T-DHPM.

El derivado propargilado 4-(pro-2-iniloxi) benzaldehído **1** [19] se hace reaccionar con acetoacetato de etilo **2** y urea **3**, en condiciones de reacción de multicomponentes tipo Biginelli catalizada por el ácido *p*-toluensulfónico, obteniéndose la dihidropirimidinona Etil 6-metil-2-oxo-4-(4-(prop-2-iniloxi) fenil)-1,2,3,4-tetrahidropirimidina-5-carboxilato **4** en un 75%. La dihidropirimidinona se hace reaccionar con azida de sodio **5** y cloruro de bencilo **6**, usando como catalizador heterogéneo a la HTc Cu/Al, en presencia del agente reductor ascorbato de sodio, obteniéndose la T-DHPM **7** en un 65%, esquema 1. Todos los productos fueron identificados por IR, RMN de H¹ y C¹³ y espectrometría de masas de alta resolución (HR-MS).



Esquema 1. Síntesis “Click”-MCR de T-DHPM.

Discusión de resultados

En el difractograma del material HT de la figura 1, se pueden observar las reflexiones características de la hidrotalcita Cu/Al; los cuales indican que el material es cristalino.

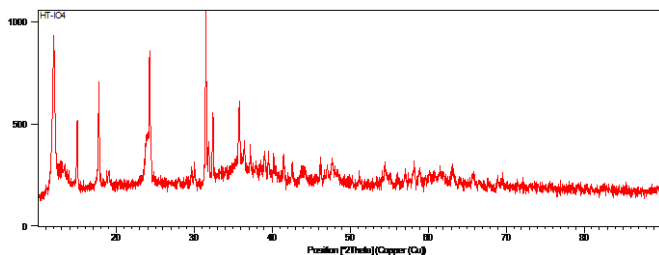
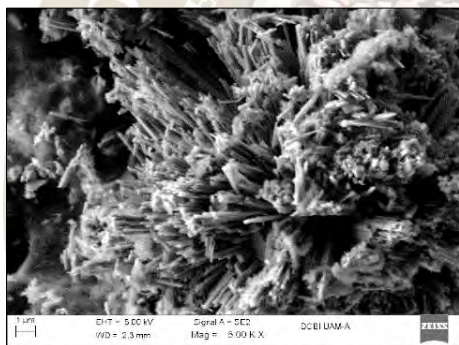


Figura 1. DRX de hidrotalcita Cu/Al.

En la micrografía obtenida del material HT (figura 2) se observa que es el resultado de la unión de pequeños cristales en forma de aguja que se pueden atribuir a la estructura laminar de las hidrotalcitas. [1] Los resultados del análisis semicuantitativo utilizando espectroscopía de energía dispersiva, mostraron los valores esperados de la composición del material, cuadro en la figura 3. Lo anterior, se puede constatar con el espectro de emisión correspondiente que se muestra en la figura 3.



2016
Pachuca, Hidalgo

Figura 2. Micrografía de hidrotalcita Cu/Al.

El espectro de IR se muestra en la figura 4, donde se pueden observar las bandas características de la hidrotalcita. La banda que aparece entre 3600-3400 cm^{-1} corresponde al enlace (O-H) de los hidroxilos interlaminares del material. La banda que aparece en la región de 1400 cm^{-1} corresponde a las vibraciones de los aniones NO_3^- . La banda que se forma entre 1600 y 1700 cm^{-1} se atribuye a las moléculas de agua interlaminares. Por último las bandas entre 400 y 800 cm^{-1} se atribuyen a los enlaces del oxígeno con el metal (Cobre o Aluminio) de la estructura tipo brucita.

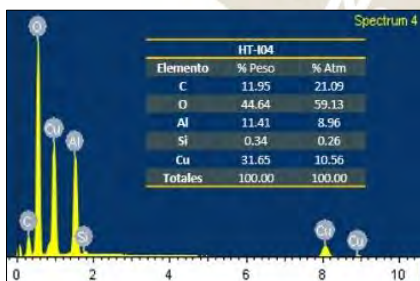


Figura 3. Espectro de emisión de HT Cu/Al.

Los resultados del análisis de fisiorción de nitrógeno se muestran en la isoterma de la figura 5. La isoterma corresponde a una del tipo II característica de materiales no porosos con estructura laminar. El lazo de histéresis que presenta la isoterma coincide con la de tipo B que es típico de cavidades formadas por láminas.

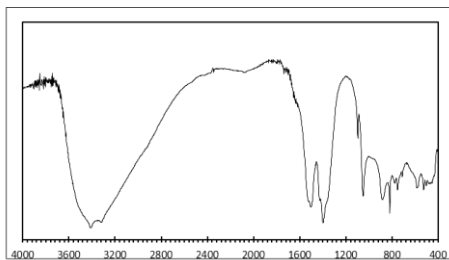


Figura 4. Espectro de Infrarrojo de HT Cu/Al.

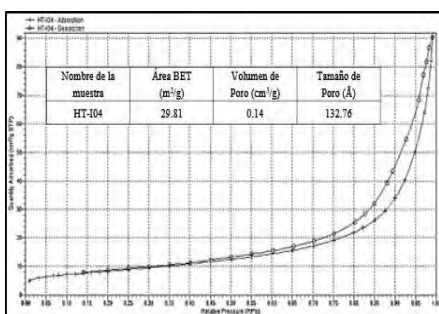


Figura 5. Curva de adsorción-desorción de N₂ de HT Cu/Al

Conclusiones

Se preparó el catalizador hidrotalcita calcinada (HTc) Cu/Al, el cual fue utilizado en la síntesis de etil 4-(4-((1-bencil-1H-1,2,3-triazol-5-il)metoxi)fenil)-6-metil-2-oxo-1,2,3,4-tetrahidropirimidina-5-carboxilato (T-DHPM), mediante una reacción de tres componentes (MCR), de manera simple rápida y eficiente (Química “Click”), en condiciones amigables para el medio ambiente.

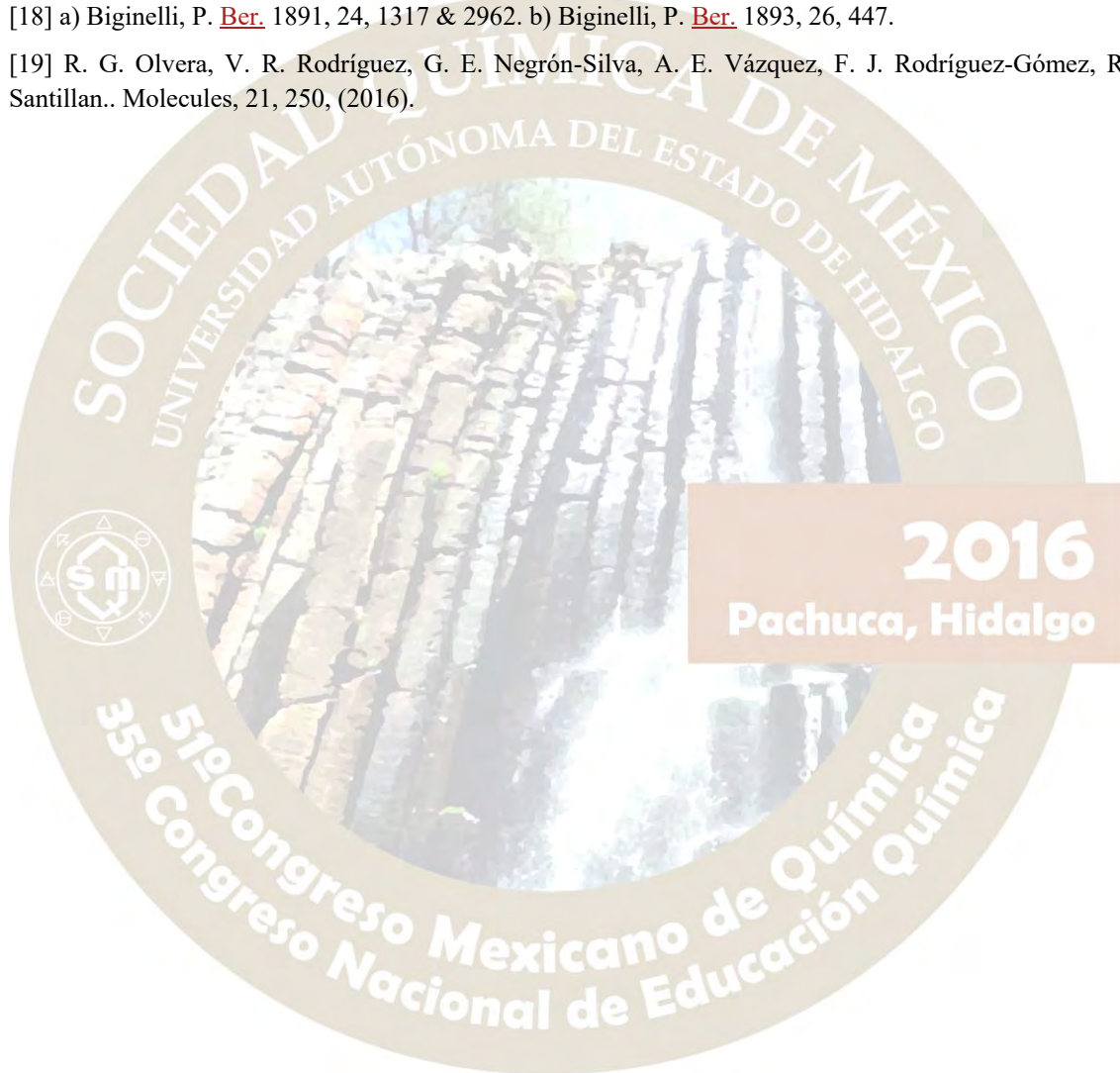
Agradecimientos

A los laboratorios divisionales de Difracción de Rayos X y Microscopía Electrónica de Barrido de a UAM-A, a los proyectos CONACyT 181448 y beca de maestría; y Divisional CB010-13 UAM-A.

Bibliografía

- [1] F. Cavani, F. Trifiro, A. Vaccari. *Catalysis Today*, 11, 173-301, (1991).
- [2] V. Rives. Nova Science Publishers, Inc.2001.
- [3] X. Duan, D.G. Evans. Springer-Verlag: Berlin Heidelberg. 2006.
- [4] A. Alejandre, F. Medina, P. Salagre, X. Correig, J. E. Sueiras. *Chemistry of Materials*, 11, 939-948, (1999).
- [5] [W. T. Reichle. *Journal of Catalysis*, 94, 547–557, \(1985\).](#)
- [6] Y. Lwin, M. A. Yarmo, Z. Yaakob, A. B. Mohamad, W. R. Wan Daud. *Materials Research Bulletin*, 36, 193–198, (2001).
- [7] D. P. Debecker, E. M. Gaigneaux y G. Busca. *Catalysis. Chem. Eur. J.*, 15, 3920 – 3935, (2009).
- [8] Y. Lwin y F. Abdullah. *J. Therm Anal Calorim* 97, 885–889, (2009).
- [9] Nguyen Tien Thao, Le Thi Kim Huyen. *Chemical Engineering Journal*, 279, 840-850, (2015).
- [10] A. Alejandre, F. Medina, X. Rodriguez, P. Salagre y J. E. Sueiras. *Journal of Catalysis*, 188, 311–324 (1999).
- [11] M.Lakshmi Kantam, B. Neelima y Ch. Venkat Reddy. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 241, 147–150,(2005).

- [12] R. Valencia, J. A. Tirado, R. Sotelo, F. Trejo y L. Lartundo. *Reac Kinet Mech Cat*, 116, 205–222, (2015).
- [13] S. Zhou, C. Gu, Z. Qian, J. Xu y C. Xia. *Journal of Colloid and Interface Science*, 357, 447–452, (2011).
- [14] D. Li, Y. Cai, Y. Ding, R. Li, M. Lu y L. Jiang. *International Journal of Hydrogen Energy*, 40, 10016:10025, (2015).
- [15] Huisgen, R. (1961). *Proc. Chem. Soc.* 357–396, (1961).
- [16] Rostovtsev, V. V.; Green, L. G.; Fokin, V. V.; Sharpless, K. B. *Angew. Chem. Int. Ed.* 41, 2596, 2002.
- [17] A. K. Feldman, B. Colasson, V. V. Fokin. *Org. Lett.* 6, 3897–3899, (2004).
- [18] a) Biginelli, P. *Ber.* 1891, 24, 1317 & 2962. b) Biginelli, P. *Ber.* 1893, 26, 447.
- [19] R. G. Olvera, V. R. Rodríguez, G. E. Negrón-Silva, A. E. Vázquez, F. J. Rodríguez-Gómez, R. Santillan.. *Molecules*, 21, 250, (2016).













51° CONGRESO MEXICANO DE QUÍMICA

35° CONGRESO NACIONAL DE EDUCACIÓN QUÍMICA

SOCIEDAD QUÍMICA DE MÉXICO, A.C.

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE HIDALGO

“LA QUÍMICA NOS UNE”

2016

Pachuca, Hidalgo

TRABAJOS PROFESIONALES II

Áreas científicas

Química de Polímeros(QPOL), Química de Productos Naturales(QPNT), Química de Restauración y Arte(QRYA), Química Inorgánica(QINO), Química Medicinal(QMED), Química Nuclear(QNUC), Química Orgánica(QORG), Química Organometálica(QOME), Química Supramolecular(QSML), Química Sustentable / Verde(QSUS), Química Teórica y Computacional(QTyC)

CONTENIDO

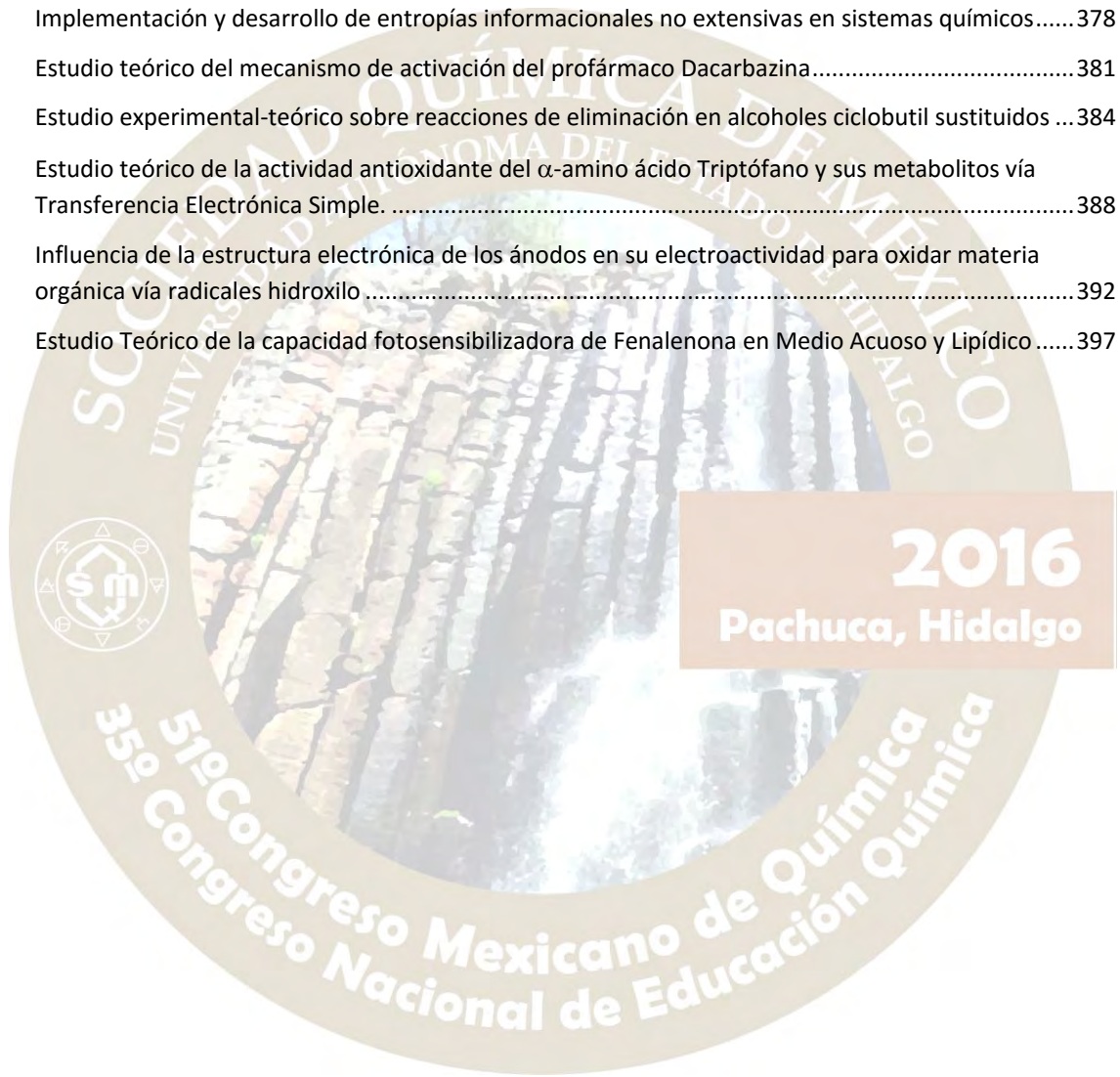
Derechos de autor y propiedad intelectual.....	7
Química de Polímeros(QPOL).....	9
Caracterización de la funcionalización del polímero Poloxámero L35 con aminas aromáticas	9
Obtención y caracterización del polímero poloxámero P-407 funcionalizado con el triisopropil éster del ácido cítrico	12
Síntesis de una base fotolatente y su aplicación para el desarrollo de un sistema oxetano-tiol fotocurable	15
Terminación en la Polimerización Vía Radicales Libres: Control Difusivo vs. Control Químico.....	19
Comportamiento en Solución Acuosa e Interfacial de Mezclas PVA-SDS y PVA-Folato.....	22
Química de Productos Naturales(QPNT)	26
Síntesis y caracterización de Eteres del ácido <i>Meso</i> -Dihidroguaiarético con potencial actividad antimicrobacteriana.....	26
Hacia la modificación de triterpenos pentacíclicos como potenciales agentes anticancerosos.	31
Síntesis parcial del carotenoide Zeaxantina a partir de la (3 <i>R</i> ,3' <i>R</i> ,6' <i>R</i>)-Luteína presente en la oleorresina de la flor de cempasúchil (<i>Tegetes erecta</i> L.)	35
Contribución al estudio químico del extracto metanólico foliar de <i>Crataegus gracilior</i> Phipps (Rosaceae)	40
Derivados semisintéticos de triterpenoides tipo oleanano con posible actividad contra cepas MDR y XDR de <i>Mycobacterium tuberculosis</i>	43
Estudio fitoquímico del extracto hexánico de <i>Zanthoxylum affine</i>	46
Estudio fitoquímico de <i>Zanthoxylum spp</i>	49
Síntesis y caracterización de quitosano a partir de <i>Penaeus setiferus</i> mediante hidrólisis alcalina.	54
Actividad larvicida de extractos de <i>Zanthoxylum clava-herculis</i> contra <i>Aedes aegypti</i> (Mosquito vector del dengue).....	57
Uso del dicroísmo circular vibracional (DCV) para asignar la configuración absoluta de metoxifenilacetilésteres quirales.	61
Identificación y cuantificación por HPLC de diarilheptanoides antiinflamatorios en extractos de <i>Alnus Acuminata</i> ssp. <i>arguta</i> . Análisis químico comparativo de corteza y madera.....	64
Estudio químico y evaluación de la actividad regenerativa en células periodontales de la especie vegetal medicinal <i>Sedum oxypetalum</i> Kunth (Crassulaceae).	68
Naftoquinonas aisladas de <i>Hesperozygis marifolia</i> Epling (Lamiaceae).....	72
Evaluación de la inhibición de lipoperoxidación (TBARS) en eritrocitos humanos por extractos de epidermis de tejocote (<i>crataegus mexicana</i>) <i>in vitro</i>	74
Evaluación antifúngica y contenido fenólico en tres especies de <i>Datura</i> <i>D. stramonium</i> , <i>D. innoxia</i> y <i>D. discolor</i>) de México.....	77
KAURENOS AISLADOS DE <i>Lasianthaea aurea</i>	81
Química de Restauración y Arte(QRYA)	84
Análisis fisicoquímico aplicado a la restauración y conservación de la escultura policromada	84

Química Inorgánica(QINO)	87
Síntesis de complejos de Pt ^{II} derivados de 2-piridin-hidrobentotiazoles sustituidos	87
Hidrogenación de iminas en ligantes tipo Salen. Síntesis y caracterización de compuestos de coordinación de cobre con ligantes tipo Salan.....	90
Estudio de propiedades ópticas de compuestos de coordinación con iones lantánidos	94
Estudio de las propiedades luminiscentes de compuestos de coordinación con iones lantánidos y el ligante 1,2-bis[(1H-bencimidazol-2-1-il)metoxilen]benceno.....	97
Complejos Heterolépticos de Níquel (II) y Paladio (II) Conteniendo Ligantes Tipo β -Tiocetoiminatos.	100
Estudio teórico-experimental de la luminiscencia en compuestos de coordinación de Au(I) y 1,2-(bis-difenilfosfino)benceno y fluorofeniltiolatos.....	104
Compuestos dinucleares de hierro con posible aplicación en una hoja artificial.....	108
Química Medicinal(QMED).....	112
Síntesis, actividad antiparasitaria y simulaciones <i>in silico</i> de derivados de bis[4-(1H-bencimidazol-2-il)fenoxi]propano.....	112
Evaluación <i>in silico</i> de Oxindoles y Quinolinonas Como inhibidores de β -secretasa	117
Modelado farmacofórico basado en la estructura de la transcriptasa reversa del VIH tipo 1 y análisis docking de un bupiridina.....	120
Estudio de la interacción de compuestos de coordinación quelatos mixtos de cobre (II) con ADN.	123
Síntesis de derivados 2H-indazol y su actividad contra Giardia intestinalis, Trichomona vaginalis y Entamoeba histolytica	126
Estudio de acoplamiento molecular de dihidropirimidintionas con actividad citotóxica sobre la enzima cinesina Eg5.....	129
Síntesis de benzo[f]indolo-4,9-dionas con actividad antioxidante y citotóxica	133
Síntesis de imidazo[1,2-a]piridinas e imidazo[1,2- σ]pirimidinas sustituidas con el grupo funcional amida. Evaluación <i>in silico</i>	137
Síntesis y evaluación de la capacidad antimicrobiana de β -aminoalcoholes derivados de eugenol....	140
Mapeo Farmacofórico y Análisis Conformacional de Regioisómeros Análogos de la Melatonina.....	143
Nanoencapsulación de casiopeína® III-ia en un sistema niosomal y estudio de su liberación <i>in vitro</i>	146
Diseño y síntesis de nuevos heterocompuestos con potencial actividad biológica	150
Ligando multicomponente en la regulación de la proliferación celular	153
Interacciones farmacológicas entre compuestos de cobre y cisplatino en la línea tumoral HeLa.....	157
Uso y Aplicación Terapéutica de Nanodispositivos (Fármacos Inteligentes) para la Prevención y Remediación de Enfermedades Cardiovasculares.....	161
Síntesis, actividad citotóxica y acoplamiento molecular de nuevos derivados de 9-anilino[5,4-b]quinolina con sustituyentes de dietilaminoalquilamino como potenciales antitumorales	164
Síntesis de compuestos de bajo peso molecular y su evaluación como moléculas anti-quorum sensing en <i>C. albicans</i> y <i>S. marcescens</i>	168
Química Nuclear(QNUC).....	169

Aplicación de la electrocoagulación en la descontaminación radiactiva de acero inoxidable	169
Espectrometría alfa de U-232.....	173
Química Orgánica(QORG).....	177
Síntesis de nuevos análogos de la Rufinamida vía cicloadiciones [3+2] azida-enolato	177
Estudio y desarrollo de un nuevo método de obtención de ácidos carboxílicos a partir de α -bromoarilcetonas vía sales de piridonio.....	180
Uso de aminoácidos en la síntesis de pirroles.....	183
Síntesis Estereoselectiva de Propargilaminas Catalizada por Cu-MCM-41	186
Determinación de la configuración absoluta de 2-oxazolidinonas con oxindoles quirales mediante RMN de ^1H	189
Transposiciones sigmatrópicas en sistemas arilvinilciclobutánicos y su aplicación en la síntesis de productos naturales	193
El uso de bromuro de tetradecil trimetil amonio como agente alquilante de heterociclos nitrogenados aromáticos.....	196
Síntesis de analogos del carbazol elipticina y derivados.	201
Evaluación por RMN de la regioselectividad en la reducción de 6-Nitroquinoxalinas.	205
Síntesis de bis(indolil)metanos vía organocatalizadores bifuncionales derivados de urea y tiourea ..	210
Síntesis de <i>O</i> -Etil Xantatos como agentes de transferencia para polimerización tipo RAFT	214
Síntesis y resolución de la 2-(<i>tert</i> -butil)-3-metil-2,3-dihidroquinazolin-4(1H)-ona como precursor en la síntesis enantioselectiva de ácidos 2-aminociclohexancarboxílicos.	218
Síntesis Total de los Carbazoles Naturales Clauraila A y 7-Metoxi- <i>O</i> -metilmukonal.....	222
Síntesis de la Mezcla Enantiomérica de los Derivados <i>Cis</i> -Hidrogenados 3-(Acetamidometil)-2,3-Dihidrobenzofurano-2-Carboxilato de Etilo	225
Hidrogenación catalítica de derivados de benzofuranos 3-metilensustituidos	229
Efectos en las propiedades espectroscópicas de los isotopólogos deuterados del alcohol Cinamoílico	233
Síntesis asimétrica de ligantes quirales con geometría C_2 derivados del <i>L</i> (+)-ácido tartárico	235
Alkyl Sulfinates: Novel Probes to Illustrate Umpolung Reactivity	239
Hacia el uso de la co-cristalización para la construcción de materiales moleculares microporosos. ...	243
Síntesis y aplicaciones de los sistemas BODIPY's-chalcona	249
Sensor de <i>N</i> -(aminoalquil)-biotinamidas y su Evaluación por Resonancia de Plasmón Superficial (SPR)	253
Selenazolinás bicíclicas derivadas de carbohidratos como potenciales inhibidores de hexosaminidasa	258
Transformación de la cadena lateral de las sapogeninas esteroidales.	261
Aplicación de un Organocatalizador Múltiple Formado por el Ensamble del (1 <i>S</i> ,4 <i>S</i>)-2,5-Diazabicyclo-[2.2.1]heptano y el Ácido <i>D</i> -Mandélico en una Reacción Tipo Cascada.....	265

Líquidos Iónicos Quirales de Imidazolio Derivados de (S)-Prolinamina como Organocatalizadores en la Reacción de Michael Asimétrica y la Reacción Cascada Michael-Aldólica Asimétrica en Condiciones Libres de Disolvente	269
Reducción de alquinos α,β -insaturados mediada por fosfinas y catalizadores de Ag(I) y Au(I)	273
Síntesis estereoselectiva de 6-pentil-2H-piran-2-onas quirales: primera síntesis enantiopura de metabolitos de <i>Trihoderma spp.</i>	276
Síntesis y actividad biológica de los derivados de dihidroanguinarina obtenidos mediante reacciones de acoplamiento cruzado deshidrogenativo catalizadas con CuBr	279
Early Studies on a <i>chiral</i> Synthetic Equivalent of Trianionic Acetonitrile	282
Reconocimiento Molecular de Carboxilatos Quirales por Escuaramidas Quirales	285
Química Organometálica(QOME).....	289
Carbenos <i>N</i> -heterocíclicos de plata y cobre a partir de sales cuaternarias de imidazolio simétricas..	289
Reactividad de $H_2Os_3(CO)_{10}$ frente a ligantes acetilénicos de estaño y de silicio	294
Síntesis y reactividad de complejos metálicos de plata y oro con ligantes carbenos <i>N</i> -heterocíclicos insaturados	300
Complejos de Elementos del Grupo 10 que contienen Ligantes Tipo <i>SacNac</i>	304
Complejos de Iridio(I) e Iridio(III) con Ligantes de Tipo β -cetoiminatos y β -tioacetoinminatos.	308
Visible Light Promoted Au(I)-Au(III) Oxidation in Triazol-5-ylidene Complexes	312
Química Supramolecular(QSML)	316
Síntesis mecanoquímica y caracterización de un cocrystal farmacéutico de teofilina con un fenilén bis-carbamato	316
Síntesis mecanoquímica de cocrystal farmacéuticos de cafeína y teofilina con bencendioles	320
Síntesis de compuestos de coordinación con derivados de terpiridina.	324
Reconocimiento Iónico y Molecular de Especies con Importancia Biológica Utilizando Receptores Fluorescentes Basados en Complejos Dinucleares de Zn (II) y en Piridin-2,6-Dicarboxiamida	328
Química Sustentable / Verde(QSUS)	332
Sustitución Nucleofílica Aromática (SNAr) bajo el contexto de Química Verde empleando diferentes fuentes de energía.....	333
Obtención de cloruro férrico a partir de la recuperación de residuos de laboratorio	336
Síntesis de benzimidazoles 2-sustituídos usando diferentes fuentes alternas de energía	339
Síntesis de 5-nitro-1 <i>H</i> -benzimidazoles y 5-amino-1 <i>H</i> -benzimidazoles 2-sustituídos con el empleo de diferentes fuentes alternas de energía	343
Acercamiento verde para producir diindolilmetanos mediante triboquímica.....	347
Relevancia de la planeación experimental para transitar de la Química Orgánica Clásica a la Química Orgánica Verde ¹ (Síntesis de una Hidantoína empleando energía alterna) PAPIME PE203916.	351
Transformación De La Enseñanza Experimental de la Química Orgánica Clásica Hacia La Química Orgánica Verde (Nitraciones Verdes en Anillos Bencénicos) PAPIME PE203916.....	355
Evaluación Ecológica: Un Criterio Idóneo En La Experimentación De Química Orgánica. (Una Vía Para Contribuir Al Desarrollo Sostenible Implementado En La UNAM-FESC) PAPIME PE 203916.....	359

Transformación de la Enseñanza Experimental Hacia la Química Orgánica Verde (Obtención Verde de Ácido Cinámico con un Enfoque a la Química Verde, implementada en la FESC-UNAM) PAPIME PE203916.....	362
Modelado y simulación de la digestión anaerobia de las vinazas de la industria alcoholera	366
Química Teórica y Computacional(QTyC).....	372
Aplicación de la energía y temperatura informacional en espacio de posiciones en sistemas atómicos	372
Caracterización de un proceso químico sencillo mediante la temperatura informacional.....	375
Implementación y desarrollo de entropías informacionales no extensivas en sistemas químicos.....	378
Estudio teórico del mecanismo de activación del profármaco Dacarbazina.....	381
Estudio experimental-teórico sobre reacciones de eliminación en alcoholes ciclobutil sustituidos ...	384
Estudio teórico de la actividad antioxidante del α -amino ácido Triptófano y sus metabolitos vía Transferencia Electrónica Simple.	388
Influencia de la estructura electrónica de los ánodos en su electroactividad para oxidar materia orgánica vía radicales hidroxilo	392
Estudio Teórico de la capacidad fotosensibilizadora de Fenalenona en Medio Acuoso y Lipídico	397



DERECHOS DE AUTOR Y PROPIEDAD INTELECTUAL

D.R. © Sociedad Química de México, A.C. “La química nos une”

Esta es una publicación que contiene los trabajos en extenso de todos los participantes al 51° Congreso Mexicano de Química, y 35° Congreso Nacional de Educación Química realizado en la “Ciudad del conocimiento”, de la Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, del 28 de septiembre al 1° de Octubre, de 2016, en la ciudad de Pachuca de Soto, Hidalgo, México.

Es una recopilación de 400 trabajos profesionales y estudiantiles de todas las áreas científicas y de investigación de la Química, con la participación de 5 países y de 27 estados de la República Mexicana que consideran un total de 1136 autores, además se incluyen las 8 plenarias internacionales, 9 simposios, 8 cursos pre-congresos, 10 talleres, 1 presentaciones de libros, los 6 premios nacionales por la labor química a estudiantes y profesionales del gremio (3 Premios Nacional “Andrés Manuel del Río y 3 Premios Nacionales 2016 a las mejores Tesis de Licenciatura, Maestría y Doctorado en Ciencias Químicas "Rafael Illescas Fresbie"). Para consultar más estadísticas del congreso, consultar la página web nuestra Numeralia 2016.

Toda la información obtenida será protegida bajo nuestra declaración de confidencialidad y protección de datos privados, consultar en nuestra página el [aviso de privacidad](#).

Las ideas y opiniones escritas en las 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 investigación ni de los resultados de las mismas, contenidas en este volumen.

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.

En ningún caso se entenderá que se concede licencia alguna o se efectúa renuncia, transmisión, cesión total o parcial de dichos derechos ni se confiere ningún derecho, y en especial, de alteración, explotación, reproducción, distribución o comunicación pública sobre dichos contenidos, sin la previa autorización expresada por la Sociedad de Química de México o alguno de los titulares correspondientes a cada trabajo.

Para consultar o citar alguna parte de un trabajo se requiere autorización de los autores; si es de su interés utilizar la información aquí contenida, por favor póngase en contacto con los autores a través de la cuenta de correo electrónico que viene al principio de cada trabajo.

El uso del material será exclusivamente para fines educativos e informativos, y cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

Se prohíbe la reproducción o impresión parcial o total, esta publicación no puede ser reproducida ni en su todo ni en sus partes, ni registrada en o transmitida por un sistema de recuperación de información, en ninguna forma ni por ningún medio sea mecánico, fotoquímico, electrónico, magnético, electro-óptico, por fotocopia o cualquier otro, sin la autorización por escrito del titular de los derechos.

Para citar alguna parte de esta publicación seguir la recomendación de las Norma de citación APA¹

EL CONGRESO O ALGUNA CONFERENCIA

Nombre del congreso, conferencia o reunión, Número de la conferencia, año y lugar de realización de la reunión (entre paréntesis), Título de la obra, Lugar de publicación, Editorial, Fecha de publicación, Área o Sección, Paginación

CONGRESO Mexicano de Química (51º, 28-Sep a 1º-Oct, Pachuca de Soto, Hidalgo. México). Síntesis y actividad de Qu...s, Culiacán, Sinaloa, Sociedad Química de México A.C, 2016. Química Orgánica, 599 pp.

- **DOCUMENTO PRESENTADO A UN CONGRESO O REUNIÓN**

Autor(es), Título del documento. En: seguido de nombre de la reunión, número, año y lugar de realización de la reunión (entre paréntesis), Título de la obra, Lugar de publicación, Editorial, Fecha de publicación, Área o Sección, Paginación, ISSN.

GUTIÉRREZ, Pedro, HERNÁNDEZ, Irma. Memorias de Química Orgánica, En: CONGRESO Mexicano de Química (51º, 28-Sep a 1º-Oct, Pachuca de Soto, Hidalgo. México). Síntesis y actividad de Qui..., Culiacán, Sinaloa, Sociedad Química de México A.C, 2016. pp. 495-506.

- **HACER REFERENCIA EN GENERAL DE LAS MEMORIAS EN LA USB O PÁGINA WEB**

Autor(es), ya sea institución o persona, Tipo del documento, Título del medio [entre corchetes], Lugar de publicación, Editorial, Fecha de publicación, ISSN + Página web

Sociedad Química de México, A.C. Boletín, Memorias del 51º Congreso Mexicano de Química y 35º Congreso Mexicano de Educación Química [USB], 28-Sep a 1º-Oct, Pachuca de Soto, Hidalgo. México, Recuperado de <http://sqm.org.mx/>

Esta publicación se encuentra disponible en <http://sqm.org.mx/>, como en nuestras redes sociales Facebook [Sociedad Química de México](#)

ISSN en trámite.

Sociedad Química de México A.C.

“La química nos une”

México, Distrito Federal, 2013.

Barranca del Muerto 26 (Esq. Hércules),

Col Crédito Constructor.

Delegación Benito Juárez, 03940.

Tel/Fax: 5662-68-23 y 5622-68-37

Email: congresos@sqm.org.mx

Página Web. <http://www.sqm.org.mx/>

© Sociedad Química de México, A.C

Favor de consultar nuestro aviso de privacidad en <http://sqm.org.mx/>

¹ Universidad Autónoma Metropolitana, Biblioteca Digital, (2013) Citar recursos impresos y otros - Normas APA 2013, Recuperado el 5 de agosto de 2013 en <http://goo.gl/ncEROP>

QUÍMICA DE POLÍMEROS (QPOL)

CARACTERIZACIÓN DE LA FUNCIONALIZACIÓN DEL POLÍMERO POLOXÁMERO L35 CON AMINAS AROMÁTICAS

José Eduardo Torres Hernández,^{1,2} Francisco Jorge Maldonado Campos,^{1,2} Ernesto Rivera Becerril,² Gerardo Pérez Hernández,² Hiram Isaac Beltrán Cónde.² ¹Posgrado en Ciencias Naturales e Ingeniería. ²Departamento de Ciencias Naturales, DCNI, Universidad Autónoma Metropolitana, Unidad Cuajimalpa, Av. Vasco de Quiroga 4871, Col. Santa Fe, Delegación Cuajimalpa de Morelos, México, D. F., C.P. 05300 Tel 5814-6500. jorge.maldonado.campos@gmail.com.

Introducción

Los sistemas poliméricos tienen relevancia como sistemas de confinamiento y liberación de fármacos, entre ellos existe una clase denominada poloxámeros, los cuales son copolímeros en bloque que alternan secuencias hidrófilas de polióxido de etileno (polietilenglicol, PEG) e hidrófobas de polióxido de propileno (polipropilenglicol, PPG), estos polímeros constituyen una familia que se comercializa con los nombres de Pluronic® o Poloxamers® y Tetronics®.

Las propiedades que muestran los poloxámeros los vuelven candidatos ideales para elaborar formulaciones farmacéuticas, debido al aprovechamiento de la capacidad que muestran estos compuestos de generar diversos autoensambles geométricos dependientes de concentración y temperatura, cuando se encuentran incorporados en un líquido o en un sistema heterogéneo líquido-líquido, entre los que destacan los arreglos nanoestructurados conocidos como nanosomas, como por ejemplo los hexosomas y los cubosomas [1]. Estos sistemas presentan transiciones conocidas como sol-gel alrededor de los 50 °C y son termorreversibles. La transición sol-gel es un cambio del sistema que se encuentra en estado líquido y pasa a formar un estado semisólido o gel. A nivel molecular se sabe que se forman disoluciones micelares en agua en un intervalo de temperatura, que puede ir desde los 25°C hasta los 40°C, posteriormente llegan a la temperatura de transición sol-gel. La transición sol-gel de los Pluronic los ha hecho muy atractivos para ser utilizados como vehículos para inyectables de liberación controlada. Debido a esto el Poloxamer® 407 ha sido el más utilizado en diversas aplicaciones biológicas como sistemas de liberación de proteínas y factores de crecimiento, mostrando perfiles de liberación sostenida durante varias horas [2].

En este trabajo se realizó la sustitución de los grupos hidroxilo terminales del poloxámero L-35 con dos aminas aromáticas que incorporan un grupo ácido con capacidad de ionizarse por modificaciones de pH, para formar estructuras zwitterionicas. Las moléculas empleadas para la funcionalización fueron el ácido *p*-aminobenzoico (PABA) y el ácido anilino naftalensulfónico (ANS). La primera molécula (PABA) es una vitamina del complejo B [3], donde el anillo aromático juega un papel como espaciador orgánico, además el grupo ácido carboxílico y el grupo amino funcionan como moduladores iónicos. La segunda molécula (ANS) contiene el naftaleno como espaciador orgánico y los grupos amino y sulfonato como la parte con capacidad iónica modulable. Una característica particular de estas dos moléculas es que son fluoróforos y permiten seguir la liberación del activo por erosión de la matriz en sistemas biológicos, empleándose como sondas fluorescentes. Cabe mencionar que la molécula de ANS ha sido usada extensivamente como sonda fluorescente en diversas aplicaciones bioquímicas y biofísicas [4].

Materiales y métodos

Para realizar la *N*-funcionalización de las terminales del poloxámero se planteó un esquema de reacción de dos pasos, el primero constituye la formación del grupo saliente a partir de una reacción de cloración, donde se sustituyen los grupos hidroxilo terminales del polímero por el halógeno. La reacción de cloración se llevó a cabo empleando cloruro de tionilo a temperatura ambiente, utilizando acetonitrilo como medio de reacción, en presencia de dimetilformamida como catalizador. El seguimiento de la reacción se realizó utilizando la técnica espectroscópica de infrarrojo (FT-IR). Cuando la presencia de la banda correspondiente a la vibración de los grupos hidroxilo desaparece se finalizó la reacción (aproximadamente 2 hrs), posteriormente se realizó la purificación del compuesto diclorado (Cl-PEG₁₁-PPG₁₆-PEG₁₁-Cl), por

medio de precipitación selectiva empleando mezclas de disolventes, obteniendo el polímero diclorado en un rendimiento aproximado del 95%. En la segunda etapa se llevó a cabo una reacción de sustitución nucleofílica bimolecular empleando como nucleófilos los grupos amino de las sales sódicas de los ácidos *p*-aminobenzoico y anilinaftaleno sulfónico (PABA y ANS), en proporciones estequiométricas de 3.5:1 equivalentes de la sal sódica del ácido correspondiente con respecto al polímero diclorado. La reacción de sustitución se llevó a cabo empleando dimetilformamida como medio de reacción, en un matraz redondo, a la temperatura de reflujo del medio de reacción, durante 72 hrs, obteniendo los productos *N*-funcionalizados del poloxámero PABA-PEG₁₁-PPG₁₆-PEG₁₁-PABA y ANS-PEG₁₁-PPG₁₆-PEG₁₁-ANS en rendimientos aproximados del 80 y 90% respectivamente.

Los poloxámeros diclorados y *N*-funcionalizados fueron caracterizados con base en sus propiedades físicas y espectroscópicas empleando las técnicas de resonancia magnética nuclear (RMN ¹H y ¹³C), además de espectroscopia de infrarrojo y espectrometría de masas.

Discusión de resultados

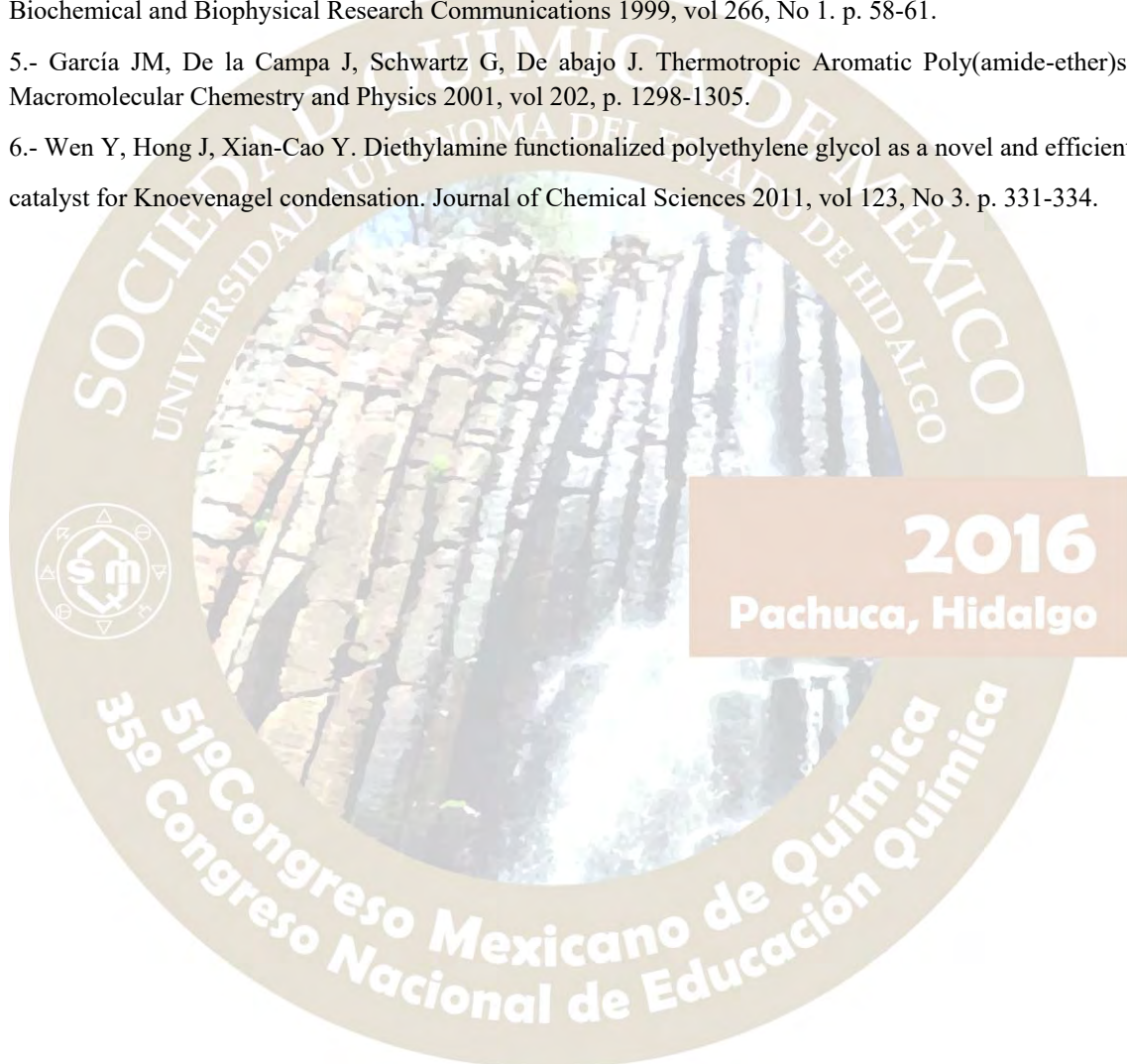
Para la reacción de dicloración del polímero se analizaron distintas condiciones de reacción descritas en la literatura [5, 6]. Partiendo de una relación molar 4:1 de cloruro de tionilo y poloxámero en presencia de dimetilformamida, se llevó a cabo la halogenación de las terminales hidroxilo del poloxámero. Además se probó otro tipo de grupo saliente, como lo es el *p*-toluensulfonilo, siendo el cloro mejor grupo saliente en las reacciones de *N*-sustitución, dando mayores rendimientos que los obtenidos mediante la sustitución del grupo tosilo. El seguimiento del avance de reacción se realizó por medio de espectroscopia de infrarrojo (FT-IR). A pesar de que las reacciones de tosilación daban rendimientos superiores al 90%, la segunda etapa, la *N*-sustitución no se daba en buenas proporciones, además se obtenían derivados mono sustituidos, por lo que se decidió buscar un mejor grupo saliente, como lo es el cloro. La reacción de cloración ofreció ventajas en el proceso de purificación y de extracción del producto final. El polímero diclorado se purificó por precipitación selectiva empleando mezclas de disolventes de diferentes polaridades. Mediante la técnica de espectroscopia de resonancia magnética nuclear de ¹³C, se pudo observar la desaparición de la señal en 61 ppm correspondiente al carbono alfa al hidroxilo, de igual manera se aprecia la aparición de una señal en 43 ppm la cual confirma la unión carbono-cloro, presente en el polímero halogenado. Posteriormente, para la segunda reacción se empleó una relación molar 3.5:1 de la sal sódica del ácido (PABA, ANS) con respecto al polímero, seleccionando como medio de reacción acetonitrilo y dimetilformamida, la reacción se dejó a reflujo durante 72 hrs, obteniendo para el caso de la sustitución con el *p*-aminobenzoato de sodio un rendimiento del 30% y 80% respectivamente de acuerdo al tipo de disolvente empleado, siendo la última condición de reacción la de mayor rendimiento. En el caso de la sustitución con el anilinaftalensulfonato de sodio se observó un comportamiento similar con rendimientos del 40 y 90% respectivamente al empleo de los disolventes acetonitrilo y dimetilformamida. En ambos casos la caracterización del producto final se realizó empleando la técnica de resonancia magnética nuclear de ¹H en donde se distinguen las señales características entre 7-8 ppm, correspondientes a los anillos aromáticos, de las aminas del PABA y del ANS.

Conclusiones

Se establecieron las condiciones óptimas para la reacción de dicloración del poloxámero L-35, empleando cloruro de tionilo a temperatura ambiente, obteniendo un rendimiento del 95%, en 2 hrs de reacción. Se establecieron las condiciones óptimas para la sustitución nucleofílica del grupo cloro del polímero, por las aminas de las sales sódicas de los ácidos PABA y ANS, empleando un sistema a reflujo y obteniendo un rendimiento del 80 y 90% respectivamente en 72 horas de reacción. Finalmente se obtuvieron y caracterizaron los poloxámeros *N*-funcionalizados con las sales sódicas de los ácidos *p*-aminobenzoico y anilinaftalensulfónico.

Bibliografía

- 1.- Pasquali R, Bregni C, Serrao R. Estructura de las principales fases líquido-cristalinas liotrópicas. Acta Farmacia Bonaerense 2005, vol 24, No 3. p. 453-457.
- 2.- Nair V, Panchagnula R. Poloxamer gel as vehicle for transdermal iontophoretic delivery of arginine vasopressin: evaluation of in vivo performance in rats 2003, vol 47. p. 555-562.
- 3.- Akberova S. New biological properties of *p*-aminobenzoic acid. Biology Bulletin 2002, vol 29. p. 390-393.
- 4.- Peña H, Vázquez-Contreras E, de Gómez-Puyou M, Pérez-Hernández G. Nucleotide binding drives conformational changes in the isolated alpha and beta subunits of the F(1)-ATPase from Escherichia coli. Biochemical and Biophysical Research Communications 1999, vol 266, No 1. p. 58-61.
- 5.- García JM, De la Campa J, Schwartz G, De abajo J. Thermotropic Aromatic Poly(amide-ether)s. Macromolecular Chemistry and Physics 2001, vol 202, p. 1298-1305.
- 6.- Wen Y, Hong J, Xian-Cao Y. Diethylamine functionalized polyethylene glycol as a novel and efficient catalyst for Knoevenagel condensation. Journal of Chemical Sciences 2011, vol 123, No 3. p. 331-334.



OBTENCIÓN Y CARACTERIZACIÓN DEL POLÍMERO POLOXÁMERO P-407 FUNCIONALIZADO CON EL TRIISOPROPIL ÉSTER DEL ÁCIDO CÍTRICO

M en C. José Eduardo Hernández Torres¹, Dr. Ernesto Rivera Becerril¹, Dr. Gerardo Pérez Hernández¹.

¹ Universidad Autónoma Metropolitana Unidad Cuajimalpa, Vasco de Quiroga #4871, Col. Santa Fe, Del. Cuajimalpa,

México D. F. 05348. Correo electrónico: eduardotorreshd@gmail.com

El poloxámero P-407 y el ácido cítrico son moléculas que han sido utilizadas en la industria farmacéutica como vehículos y precursores de nuevos materiales. La funcionalización de las terminales hidroxilo del poloxámero P-407 con el triisopropil éster del ácido cítrico, se llevó a cabo mediante diversas estrategias de reacción y se caracterizó por técnicas espectroscópicas de IR-FT, ¹H RMN y ¹³C RMN, mostrando las señales características del nuevo material, el cual puede ser un sistema potencial para el confinamiento y liberación modificada de fármacos.

Introducción.

El poloxámero es un copolímero conocido por los nombres comerciales de Supronic, Pluronic o Tetronic y fue introducido al mercado a finales de los años 50's. Está formado por tres bloques no iónicos, compuestos de una cadena hidrofóbica central, flanqueado por dos cadenas hidrofílicas, α -hidroxi- ω -hidroxipoli-(oxietileno)_a-poli(oxipropileno)_b poli(oxietileno)_a. El poloxámero P-407 es un excipiente ampliamente utilizado en diferentes formas farmacéuticas, como vehículo o matriz de fármacos, debido a sus propiedades fisicoquímicas de liberación e inocuidad.^{1,2} Por otro lado, el ácido cítrico ha sido incorporado en diversas aplicaciones farmacéuticas y también como un precursor de nuevos materiales; comúnmente en la obtención de nuevos materiales poliméricos biocompatibles derivados de glicerol³ y como elastómeros biodegradables para tejido.⁴ El ácido cítrico también se ha utilizado como nanoacarreador,⁵ así como monómero en la preparación de fragmentos unidos a un éster, para la síntesis de nuevos copolímeros de hidrogel termorreversible en líneas dendríticas, utilizando dicitclohexilcarbodimida.⁶ Teniendo en cuenta las propiedades antes descritas del poloxámero y del ácido cítrico, el funcionalizar las terminales hidroxilo del polímero poloxámero P-407 con el triisopropil éster del ácido cítrico, se generará un nuevo material con potencial aplicación en el confinamiento y liberación de fármacos.

Material y métodos

Mediciones instrumentales

Los espectros IR-FT fueron obtenidos por un espectrofotómetro Brucker Tensor 27. Los espectros de RMN ¹H y RMN ¹³C fueron obtenidos por el equipo FT-NMR (60 MHz) ANASAZI.

Preparación del diácido carboxílico (COOH-P407-COOH) a partir del poloxámero P-407 (OH-P407-OH)

Se colocaron 0.5 g del polímero P-407 (0.04 mmol) y 1 g de KMnO₄ (6 mmol) en un matraz redondo de 250 mL, se añadieron 20 mL de agua, de acetonitrilo y de cloroformo. Posteriormente se adicionó lentamente 10 ml de una solución de NaOH al 15% y fue agitada a temperatura ambiente durante 72 horas. Finalizado el tiempo de reacción se acidificó la solución hasta pH aproximadamente a 6 y se realizaron 3 extracciones de 20 mL empleando diclorometano. Se juntaron las fases orgánica y se secaron empleando sulfato de sodio anhidro (Na₂SO₄), se filtró y evaporó el disolvente para la obtención del polímero P-407 oxidado a ácido carboxílico en sus posiciones hidroxilo terminales.

Preparación del dihalogenuro ácido (ClCO-P407-COCl) a partir del polímero oxidado (COOH-P407-COOH)

En un matraz redondo de 250 mL, se disolvieron 0.5 g del polímero oxidado (COOH-P407-COOH, 14 mmol), se vertieron 35 mL de acetonitrilo y lentamente 1 ml de cloruro de tionilo (SOCl₂, 0.026 mmol). Posteriormente se vertieron 200 μ L de N,N-dimetilformamida como catalizador y la mezcla de reacción fue agitada a temperatura ambiente durante 1 hora. Finalizado el tiempo de reacción se agregó

diclorometano, se dejó en agitación 10 min y se llevó a sequedad por medio de un rotavapor. El remante obtenido fue resuspendido empleando la mezcla de disolventes diclorometano, hexano y acetato de etilo en proporción 1:1, se filtró y se seco empleando sulfato de sodio anhidro (Na_2SO_4). Rendimiento del 50%.

Preparación del triéster isopropílico del ácido cítrico (TIP-AC)

En un matraz de 100 mL provisto de agitación magnética se colocaron 1 g (5.3 mmol) de ácido cítrico, junto con 15 g de 2-propanol (261.6 mmol), agregando 1 ml de ácido sulfúrico como catalizador, el sistema fue llevado a condiciones de reflujo durante 24 horas con agitación constante, empleando una trampa de Dean Starck. Posteriormente se evaporó el 2-propanol residual, obteniendo un producto líquido de consistencia oleosa de color transparente, 70% rendimiento.

Esterificación del polímero dihalogenado (CICO-P407- COCl) con el triéster isopropílico del ácido cítrico (TIP-AC)

En un matraz redondo de 100 mL se adicionó 0.5 g del polímero dihalogenado (CICO-P407-COCl, 0.012 mmol) y 1 g del triéster isopropílico del ácido cítrico (3.14 mmol), además de 30 mL de N,N-dimetilformamida como disolvente y 100 μL de piridina como catalizador. La reacción tuvo una duración de 72 horas con agitación constante a temperatura ambiente. Posteriormente se llevó a sequedad empleando un rotavapor, y el producto semisólido resultante, fue lavado con eter etílico y diclorometano.

Discusión y resultados

Se obtuvo el compuesto TIP-P407-TIP como un semisólido amarillo claro. Los datos mostrados en el espectro IR muestran las señales características de los ésteres teniendo un estiramiento de tensión de carbonilo a 1732 cm^{-1} . Tensión de carbono-oxígeno con 2 bandas a 1380 y 1100 cm^{-1} , así como de las bandas de grupos de alcanos sp^3 en 2981 cm^{-1} y 2873 cm^{-1} (Figura 1).

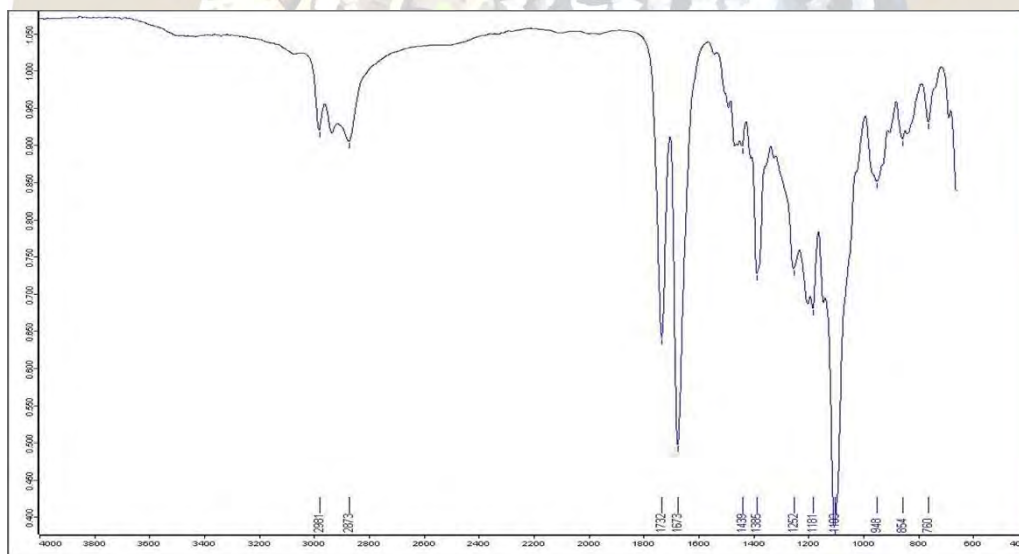


Figura 1. Espectro IR del compuesto TIP-P407-TIP.

En el espectro de RMN ^1H del compuesto TIP-P407-TIP (Figura 2), se observan las señales en 0.89 y 1.052 ppm, correspondientes a los hidrógenos de los grupos metilo de las posiciones H7 y H5' respectivamente. Asimismo se presentan dos señales anchas en 2.93 y 2.70 ppm correspondientes a H9 y H2'. De igual manera se observan las señales anchas características de los metilenos H3 y H8 del polímero en 3.35 y 3.20 ppm respectivamente. En 4.7 se observó una señal multiplete perteneciente al hidrógeno de H4'.

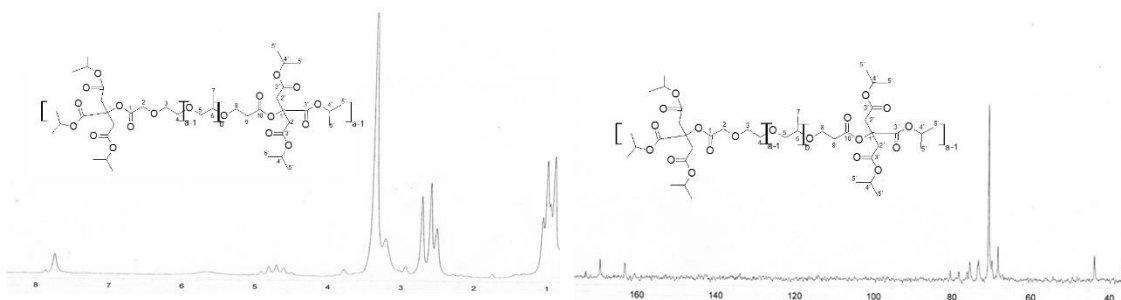


Figura 2. Espectro de RMN ^1H (CDCl_3 , 60 MHz) del compuesto TIP-P407-TIP. Figura 3. Espectro de ^{13}C (CDCl_3 , 60 MHz) del compuesto TIP-P407-TIP.

En el análisis del espectro de ^{13}C se apreciaron las señales características de los carbonos de los grupos metilo del compuesto TIP-P407-TIP (figura 3), en 21.61 y 17.32 ppm (C_7 y C_5'); los carbonos metilénicos de C_2' y C_9 en 43.58 y 36.46 ppm respectivamente, así como la presencia de los carbonos cuaternarios de los grupos carbonilos en 162.77 ppm del C_{10} y las de los C_3' en 169.04 y 172.68 ppm.

Conclusión

Se obtuvo el compuesto TIP-P407-TIP y se caracterizó mediante las técnicas espectroscópicas IR-FT, ^1H RMN y ^{13}C RMN, mostrando las señales características del nuevo material, el cual puede ser un sistema potencial para el confinamiento y liberación modificada de fármacos.

Bibliografía.

1. Devi D. R, Sandhya P, Vedha-Hari B. N. Poloxamer: A novel functional molecule for drug delivery and gene therapy. 2013. J. Pharm. Sci & Res. 5(8):159-165.
2. Dumortier G, Grossiord J. L, Agnely F, Chaumeil J. C. A review of poloxamer 407 pharmaceutical and pharmacological characteristics. 2006. Pharmaceutical Res. 23(12):2709-2727.
3. Namazi H, Adeli M. Novel linear-globular thermoreversible hydrogel ABA type copolymers from dendritic citric acid as the A blocks and poly(ethyleneglycol) as the B block. 2003. European Polymer J. 39:1491-1500.
4. Yang J, Webb AR, Ameer GA. Novel citric acid-based biodegradable elastomers for tissue engineering. 2004. Adv Mater. 16(6):511-516.
5. Kamruz E, Rostamizadeh K, Babazadeh M. Synthesis and characterization of linear-dendritic of PEG and citric acid as a nanocarrier for tamoxifen. 2012. Res in Pharmaceutical Sci. 7(5).
6. Namazi H, Adeli M. Dendrimers of citric acid and poly (ethylene glycol) as the new drug-delivery agents. 2005. Biomaterials. 26:1175-1183.

SÍNTESIS DE UNA BASE FOTOLATENTE Y SU APLICACIÓN PARA EL DESARROLLO DE UN SISTEMA OXETANO-TIOL FOTOCURABLE

Ricardo Acosta Ortiz ¹, Omar Acosta Berlanga ², y Aída Esmeralda García Valdez ¹

¹ Centro de Investigación en Química Aplicada, Blvd Enrique Reyna #140. Saltillo, Coahuila, C.P. 25294

² Facultad de Ciencias Químicas de la UAdeC, Blvd Venustiano Carranza e Ing. José Cárdenas Valdez

Resumen

En este trabajo se preparó una amina fotolatente derivada del compuesto 1,5-diazabicyclo [4.3.0] non-5-ene comúnmente conocido como DBN. La basicidad de esta amina es de 3-4 órdenes de magnitud más alta que la de una amina terciaria convencional. El DBN se redujo con hidruro de litio y aluminio en THF y después se alquiló con bromuro de bencilo para obtener la amina terciaria precursora. Esta amina al ser irradiada con luz UV se fotolizó y de esta manera se generó una superbase *in-situ* que se usó como catalizador básico para llevar a cabo el fotocurado de un sistema oxetano-tiol. La reacción de curado del oxetano mediante la generación de grupos tioxido se analizó mediante la espectroscopía de FTIR en tiempo real. Se encontró que la generación de la superbase cataliza eficientemente la reacción de curado encontrando que el oxetano se curó completamente en 15 minutos bajo un tratamiento simultáneo térmico-fotoquímico de 85 ° y luz UV de una intensidad de 40 mW/cm².

1. Introducción

Los oxetanos son éteres cíclicos de 4 miembros cuya tensión en el ciclo es de 107 KJ/mol comparados contra 114 KJ/mol del grupo epóxido. El pKa de los oxetanos es de 2.02 mientras que el de los grupos epóxido es de 3.7. Considerando esto, la tensión angular en ambos tipos de éteres cíclicos es muy similar pero la basicidad de los grupos oxetanos es considerablemente mayor que la de los grupos epóxido. Esto resulta en una mayor reactividad de los oxetanos al reaccionar tanto en polimerizaciones catiónicas como en aniónicas, en comparación con las mayormente usadas resinas epoxicas. Actualmente se está tratando de aprovechar estas características de los oxetanos para reemplazar a las resinas epoxicas en algunas aplicaciones.

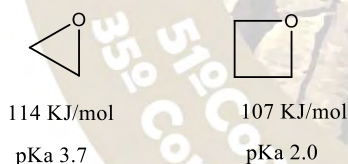


Figura 1. Comparación de propiedades de tensión anular y de pKa de epóxidos y oxetanos

Existe una gran cantidad de reportes de polimerización catiónica de los oxetanos. Se ha encontrado que generalmente estos presentan un periodo de inducción prologado después del cual se produce una rápida polimerización del monómero. Por otro lado existen muy pocos reportes de polimerización aniónica de oxetanos, Se ha utilizado terbutóxido de potasio como iniciador de la polimerización catiónica a temperaturas de 180 °C por tres horas, usando un éter corona como catalizador.

Por otro lado, en el campo de las resinas epoxicas se ha encontrado que estas pueden ser curadas con tioles multifuncionales en presencia de una base. El tioxido que se genera es suficientemente básico para inducir la polimerización aniónica de los grupos epóxido. En el caso de sistema epoxicos que polimerizan mediante la acción de luz UV se ha encontrado que el uso de bases fotolatentes otorga ventajas como control de la polimerización, rápida velocidad de entrecruzamiento y tiempos largos de vida de anaquel de las formulaciones fotocurables. Esto se debe a que los precursores de la amina fotolatente son estables y no liberan la amina fuerte hasta que se no se irradia el sistema con luz UV. Esto es de particular importancia ya que si se utiliza una base normal como catalizador, esta reaccionará con la resina epoxica desde el

momento mismo que se agrega a la formulación. Esto se puede evitar agregando una base fotolatente ya que ésta solo liberará la amina hasta que sea irradiada con luz UV.

En este trabajo se preparó una base fotolatente con el fin de utilizarla como catalizador básico para la reacción de polimerización aniónica por apertura de anillo de compuestos de tipo oxetano.

2. Experimental

Los monómeros usados en este estudio se muestran en la Figura 2. Esta incluye el oxetano aromático (OXT 121) y el oxetano alifático (221), así como el tiol tetrafuncional pentaeritritol tetrakis 3-mercaptopropionato (PTKMP) y la estructura química de la base fotolatente preparada derivada del 1,5 diazabicyclo [4.3.0] non-5-eno comúnmente conocido como DBN.

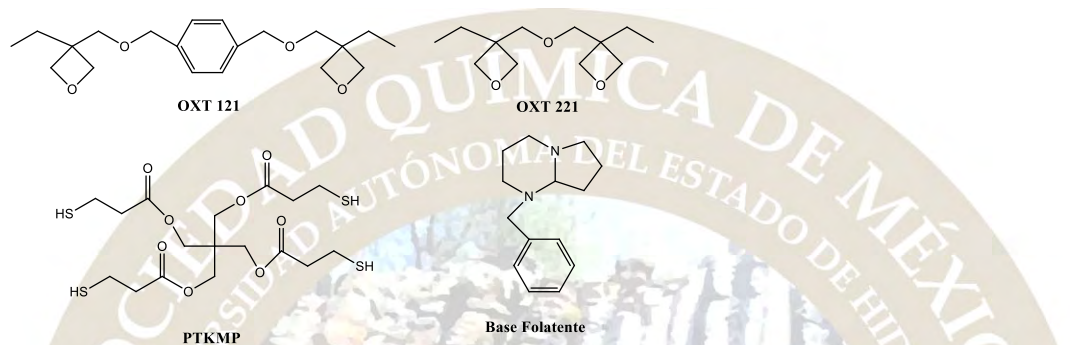


Figura 2. Estructuras químicas de los compuestos usados en este estudio

2.1. Síntesis de la base fotolatente

En un matraz de tres bocas de 50 mL provisto de condensador, agitación magnética, termómetro y conector para entrada de gas nitrógeno ultra puro, previamente flameado y dejado enfriar en atmosfera de nitrógeno, se agregaron 4.3 mL de una solución 1M de hidruro de litio y aluminio por medio de una jeringa de 5 mL. Posteriormente se agregó 1.0 mL de DBN por medio de una jeringa de 2 mL. La mezcla de reacción se agitó por 5 minutos y después se calentó a reflujo por 3 horas. Al término de este tiempo se dejó enfriar la mezcla de reacción. Enseguida se filtraron las sales y el filtrado se lavó con una solución al 10 % de cloruro de amonio. La solución resultante se secó con sulfato de sodio anhidro y después el solvente se rotaevaporó, obteniendo el compuesto reducido en un 80 % de rendimiento. Este compuesto reducido se hizo reaccionar en un matraz de 50 mL de 3 bocas provisto de condensador, agitación magnética y termómetro. Se agregaron 5 g (0.039 moles) del compuesto en tolueno seco y se mantuvo en agitación por 15 minutos. Posteriormente se agregaron 6.78 (0.039 moles) g de bromuro de benzilo. También se agregaron 4.1 g (0.04 moles) de carbonato de sodio para atrapar el cloruro de hidrogeno liberado en la reacción. La mezcla de reacción se calentó a reflujo por 12 horas al cabo de las cuales se dejó enfriar la mezcla y las sales formadas se filtraron. El filtrado se lavó con agua destilada y posteriormente se secó con sulfato de sodio anhidro. El producto crudo se purificó por cromatografía en columna usando silica gel como fase estacionaria y acetato de etilo como eluyente. El producto obtenido se obtuvo en un rendimiento del 70 %

2.1.1. Determinación de las cinéticas de fotopolimerización por espectroscopia de FTIR en tiempo real

Los monómeros oxetanos se entrecruzaron foto químicamente al hacer reaccionar estos con el tiol tetrafuncional PTKMP en presencia de la base fotolatente. Ambos compuestos el PTKMP y el OXT 121 se mezclaron en proporción estequiometrica, en un vial y posteriormente se agregó un 1 % molar de la base fotolatente. Después se agregó una gota de esta mezcla sobre un disco de polipropileno de 3 cm de diámetro y se colocó encima otro disco igual para formar un sándwich. Este se colocó en el compartimento del equipo y se inició la irradiación de éste al mismo tiempo que se inició el barrido de la muestra por el equipo de IR. La intensidad de la luz UV fue de 40 mW/cm² y una temperatura de 85 °C. Esta temperatura se alcanzó al colocar el sándwich preparado en una celda de calor con control de temperatura. El barrido de la muestra se realizó por 15 minutos. Al cabo de este tiempo se obtuvo el perfil de disminución de concentración de absorbancia de los picos de interés. Se siguió el pico centrado a 820 cm⁻¹ correspondiente al grupo oxetano

enlaces y a 2570 cm^{-1} para los grupos tiol. Se obtuvieron curvas de conversión contra tiempo para cada grupo funcional.

2.3. Fotopolimerización en masa de los sistemas epoxicos y prueba de autoreparación.

Las mismas formulaciones utilizadas para la determinación de cinéticas se usaron para preparar probetas. Considerando que se solo se usó una gota de las mismas para esa determinación, la formulación restante se añadió a un molde con cavidades de $1\text{ x }4\text{ x }0.2\text{ cm}$. El molde con la formulación se introdujo en una cámara de luz UV y se mantuvo por 15 minutos. Al cabo de este tiempo se sacó el molde y se dejó enfriar. Las probetas fueron desmoldadas

3. Resultados y Discusion.

La amina latente preparada tiene una basicidad de 3 a 4 órdenes de magnitud menor que la del DBN de esta manera cuando se irradian con luz UV la amina terciaria precursora se produce el DBN.



Figura 3. Generación de DBN cuando se irradia la amina precursora por la acción de la luz UV

La síntesis de esta base se llevó a cabo exitosamente ya que en la primera etapa se redujo el DBN por el hidruro de litio y aluminio. Esto se confirmó tanto por espectroscopia de FTIR al desaparecer el pico a 1680 cm^{-1} de la imina, como por espectroscopia de RMN en la que se observó la desaparición del pico a 7.35 ppm. Esto nos indica que la reacción de reducción se llevó a cabo adecuadamente. En la segunda etapa la amina reducida se hizo reaccionar con el bromuro de bencilo. En esta se observa por RMN de ^1H la desaparición del pico a 4.3 ppm correspondientes a los protones del carbon unido al bromo y la aparición de los protones a 3.62 ppm de los protones bencílicos adyacente al grupo amino.

Una vez que se preparó esta amina se evaluó como amina fotolatente en el sistema fotocurable oxetano-tiol. En la Figura 4 se observan los perfiles cinéticos de los grupos oxetano y tiol. Se puede observar que ambos grupos reaccionaron rápidamente en un tiempo de 200 segundos alcanzando conversiones de 70 % para los grupos oxetano y de 60 % para los grupos tiol. Esto nos indica que la base fotolatente reacciona rápidamente con el PTKMP para formar grupos tioxiidos y que estos a su vez pueden inducir la polimerización anionica de los grupos oxetanos obteniendo un polímero totalmente entrecruzado. Los niveles de conversión alcanzados implican que un porcentaje de los grupos funcionales quedaron atrapados en la red entrecruzada tridimensional sin posibilidad de seguir reaccionando.

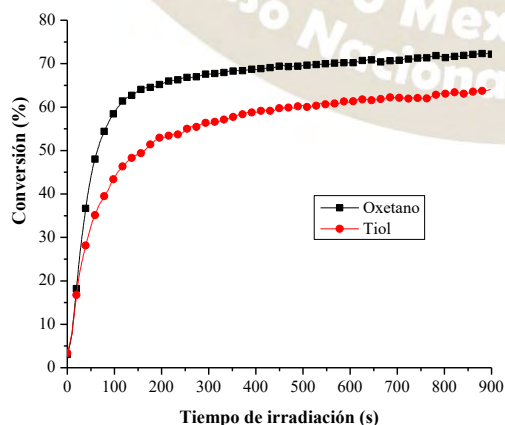


Figura 4. Graficas de conversión para los grupos oxetanos del compuesto OXT 121 y grupos tiol del PTKMP en un sistema fotocurable. La temperatura dentro de la cámara de luz UV fue de 85 °C a una intensidad de luz UV de 40 mW/cm².

4. Conclusión

La amina fotolatente derivada del DBN se preparó en un rendimiento de 70 %. Esta se utilizó como catalizador básico para inducir básico en un sistema oxetano-tiol. Al ser irradiado el sistema OXT 121-PTKMP se observó una rápida fotopolimerización de los grupos oxetanos por la acción de los grupos tioxido generados por la acción de la amina fotolatente. Se alcanzaron conversiones de hasta 70 % de los grupos oxetano.



TERMINACIÓN EN LA POLIMERIZACIÓN VÍA RADICALES LIBRES: CONTROL DIFUSIVO VS. CONTROL QUÍMICO

David Victoria Valenzuela¹, **Jorge Herrera Ordóñez**²

¹Centro de Investigación en Química Aplicada (CIQA), dvv1986@hotmail.com

²Centro de Física Aplicada y Tecnología Avanzada (CFATA), UNAM Campus Juriquilla, jorge_ho67@hotmail.com

Resumen:

A pesar de que la polimerización vía radicales libres se ha estudiado por décadas aún no se conocen del todo algunos aspectos de su cinética. Parece ser de aceptación general que la etapa difusiva de la reacción de terminación es dominada por efectos difusivos. Sin embargo, en este trabajo se muestran resultados de modelación matemática y evidencias experimentales que soportan la idea de que a bajas conversiones domina la etapa química mientras que a moderadas y altas conversiones domina la difusiva.

Introducción

La polimerización vía radicales libres es un proceso muy importante por el volumen de producción y la gran variedad de productos que se obtienen por esta técnica como el polietileno de baja densidad (LDPE), poliestireno, polimetacrilato de metilo (PMMA), poli-acetato de vinilo (PVAc), y muchos homopolímeros y copolímeros más.

Existe una gran cantidad de trabajos reportados en la literatura sobre el mecanismo y cinética de la polimerización vía radicales libres¹. Todo este cúmulo de información se encuentra expuesto de manera comprensible en libros de texto de química de polímeros. No obstante todo este esfuerzo todavía existen aspectos que no se han podido comprender del todo. Uno de ellos es el papel que juegan los procesos difusivos con respecto a los químicos; aquél que sea más lento es el que controla el proceso. Debido al tamaño de las moléculas y su dificultad para moverse en el medio de reacción, resulta obvio que deben influir; sin embargo, no está claro en qué grado. Existen muchos esfuerzos de modelación matemática reportados en la literatura que tratan de responder a esta cuestión pero que debido a la utilización de parámetros de ajuste no son concluyentes.

Este trabajo es un esfuerzo por describir cuantitativamente la importancia del proceso difusivo en la reacción de terminación de radicales en una polimerización con respecto a la etapa química. A diferencia de otros trabajos, los resultados de las simulaciones se comparan contra el perfil de la evolución de la rapidez de polimerización (R_p) obtenida por calorimetría. Ésta proporciona información mucho más detallada (quasi-continua) que no se obtiene por las técnicas convencionales de monitoreo discreto (e.g. gravimetría).

Desarrollo del matemático

Las ecuaciones cinéticas que se utilizaron, se obtuvieron aplicando el método de los momentos a un esquema cinético clásico de la polimerización vía radicales libres que incluye terminación por combinación y reacción de transferencia al polímero. Las ecuaciones diferenciales resultantes se resuelven numéricamente proporcionando la evolución de la R_p , conversión, masas promedio en número y en peso del polímero.

El coeficiente de terminación global (kt) se calcula como la suma de los inversos del coeficiente de terminación química (kt_0) y el de terminación difusiva (kt_d).

$$\text{---} \quad \text{---} \quad \text{---} \quad (1)$$

Para calcular el coeficiente de terminación de la etapa difusiva k_{td} se utiliza la siguiente Ecuación:

$$\left(\frac{1}{\langle t_{td} \rangle}\right) \gamma_{kt} p = \langle k_{td} \rangle \left(\frac{1}{N_{Avog} v_r}\right) \quad (2)$$

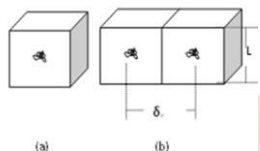


Figura 1. Figura 1. a) Volumen asociado un radical b) distancia característica entre radicales.

Donde $\langle t_{td} \rangle$ es el tiempo promedio que le toma a un radical corto recorrer una distancia (δr), la cual corresponde a la separación característica entre radicales (ver Figura 1). El número 26, es debido a que un radical corto puede reaccionar con cualquiera de los 26 radicales largos que lo rodean, como se muestra en la

Figura 2. δr se calcula obteniendo la raíz cubica del inverso de la concentración de radicales y como consideramos que el volumen que se asocia a un radical (v_r) tiene la geometría de un cubo, entonces cualquier

lado de éste, es igual a la distancia característica entre radicales. p es la probabilidad de que los extremos reactivos de las unidades terminales se encuentren orientados correctamente para formar el enlace C-C y es igual a 0.254. δk_t es la

probabilidad de que el radical corto siga la trayectoria correcta para colisionar con el radical largo y depende de la distancia entre radicales y el número de unidades U_{segm} que intervienen en la movilidad segmental del extremo de los radicales largos la cual se calcula con una ecuación obtenida empíricamente.



Figura 2. Volumen total asociado a una reacción.

$\langle t_{td} \rangle$ es el una promedio geométrico de un vector de valores de t_{td} estimados para N_d posiciones entre dos radicales en el intervalo de distancia $0 < \delta r \leq 2L$. La mínima distancia de separación corresponde al caso en el que los radicales se ubican en las caras contiguas de los cubos y la máxima distancia ($2L$) cuando se ubican en las caras opuestas. Para calcular el tiempo t_{td} que toma a un radical corto alcanzar a un radical largo para una determinada distancia de separación, se utiliza la ecuación de difusión de Einstein. Los detalles completos de esta metodología se pueden consultar en la referencia 2.

Resultados, discusión y conclusiones

Los resultados teóricos de kt_0 (línea punteada), $\langle k_{td} \rangle$ (línea discontinua) y

$\langle k_t \rangle$ (línea continua) se muestran en las Figuras 3a-b para las corridas a 90°C como ejemplos ilustrativos. Se puede observar en ambas figuras que en un principio la polimerización es controlada por la etapa química debido a que el valor de kt_0 es menor que el de $\langle k_{td} \rangle$. Éste último disminuye con la conversión hasta que eventualmente $\langle k_{td} \rangle$ es igual que kt_0 . Para ilustrar este cambio se colocó la línea discontinua vertical señalando la conversión en que esto ocurre.

En la Figura 4a-b se compara la evolución de la R_p experimental con la obtenida por el modelo a diferentes temperaturas para el MMA y el VAc. En la R_p experimental puede observarse un mínimo que el modelo es capaz de predecir. Más aún, al

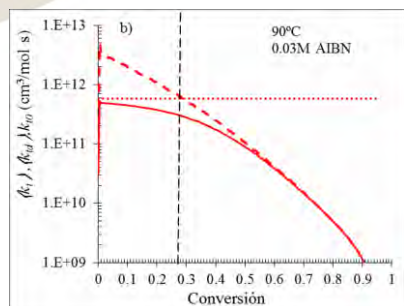
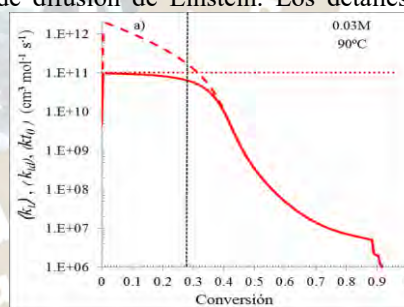
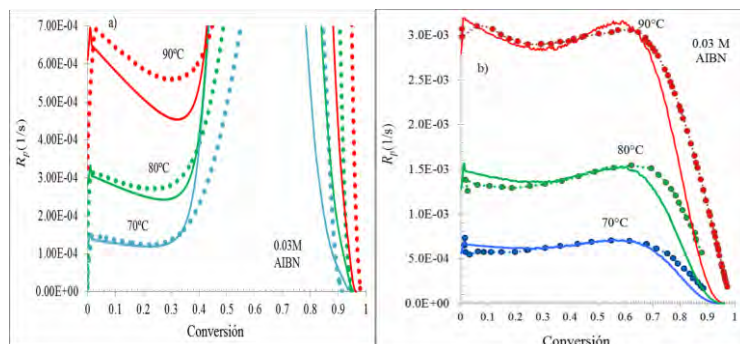


Figura 3. Resultados teóricos de la evolución de k_{t0} , $\langle k_{td} \rangle$, $\langle k_t \rangle$: a) MMA, b) VAc.

comparar las Figuras 3a-b con la 4a-b, se observa que el mínimo coincide aproximadamente con la conversión a la cual $\langle k_{td} \rangle$ se vuelve comparable kt_0 . Estos resultados implican que el mencionado mínimo es una manifestación macroscópica del momento en el cual la reacción de terminación cambia de control de la etapa química a control por el proceso difusivo de los radicales.



Referencias:

1. D.S. Achilias, G. D. Verros; A Review of Modeling of Diffusion Controlled Polymerization Reactions;

Macromol. Theory Simul. **2007**, 16, 319–347.

2. D. Victoria-Valenzuela, J. Herrera-Ordóñez, G. Luna-Barcenas; Toward a General Methodology for Modeling Diffusive-Controlled Reactions in Free Radical Polymerization, *Macromolecular Theory and Simulations*, **2016**, 25, 28–44 (2016).

3. D.S. Achilias, G. D. Verros; Modeling of Diffusion-Controlled Reactions in Free Radical Solution and Bulk Polymerization: Model Validation by DSC Experiments *J. Appl. Polym. Sci.* **2010**, 116, 1842.

Agradecimientos:

Los autores agradecen a CONACYT por el financiamiento del proyecto #182504 así como beca para D.Victoria- Valenzuela.

COMPORTAMIENTO EN SOLUCIÓN ACUOSA E INTERFACIAL DE MEZCLAS PVA-SDS Y PVA-FOLATO

Jorge Herrera Ordoñez¹, Roberto Olvera², Gabriela Rocha², Hened Saade³, M. Estevez¹

¹Centro de Física Aplicada y Tecnología Avanzada (CFATA), UNAM Campus Juriquilla, jorge_ho67@hotmail.com

²Universidad del Valle de Mexico (UVM), Campus Querétaro

³Centro de Investigación en Química Aplicada (CIQA), hened.saade@ciqa.edu.mx

Resumen:

El uso de micelas poliméricas como vehículos de fármacos ha recibido mucha atención en la literatura científica. En el presente trabajo se estudia, mediante mediciones tensión superficial, el comportamiento de mezclas de tensoactivo para inferir su auto-ensamblaje y discutir su potencial uso como vehículo “inteligente” de fármacos que actúen de manera selectiva hacia las células tumorales y respondan a un estímulo de pH.

Introducción

El desarrollo de nano-partículas poliméricas y micelas para la liberación dirigida de fármacos (e.g. para el tratamiento del cáncer ha recibido mucha atención en la literatura científica. Como sistema coloidal, es crucial su estabilidad porque la coagulación de partículas produce partículas grandes cuyo tamaño harían imposible el paso a través de las paredes de arterias y venas y alcance las células objetivo.

Dicha estabilidad coloidal se logra por el uso de tensoactivos los cuales son moléculas anfífilas, esto es, tienen regiones hidrófilas e hidrófobas, de manera que en solución acuosa se auto-ensamblan para formar las denominadas micelas. En el caso de tensoactivos poliméricos, cuando éstos se adsorben sobre partículas forma una capa que provee estabilidad estérica.

Si el sistema coloidal se aplica en nano-medicina, además de tener buena capacidad estabilizante el tensoactivo debe ser bio-compatible y bio-degradable, como por ejemplo el alcohol polivinílico (PVA), uno de los tensoactivos estudiados aquí.

En el presente trabajo, se estudió el comportamiento físico-químico en solución acuosa del PVA y su interacción con posibles componentes presentes en la formulación de nanopartículas. Dicho comportamiento se realizó por tensiometría y dispersión de luz dinámica.

Parte experimental

Las mediciones de tensión interfacial se realizaron mediante un tensiómetro Du Nouy marca KSV modelo Sigma 703 con control de temperatura mediante un baño de recirculación externo. La interface estudiada fue agua (W)-acetato de etilo (EAc) simulando la interfase agua-poliacetato de vinilo ya que en una siguiente etapa se pretenden utilizar los tensoactivos aquí estudiados como estabilizantes en la polimerización en emulsión de acetato de vinilo. Este monómero no se utiliza porque puede polimerizar vía térmica y afectar las mediciones tensión; en su lugar se emplea el acetato de etilo, que es la molécula análoga saturada.

El agua utilizada era destilada y desionizada y el acetato de etilo se empleó tal cual se recibió del proveedor (J.T. Baker). El PVA (Sigma-Aldrich) fue de masa molar (M_w) 89,000 a 120,000 con grado de hidrólisis de 87% a 89%. El ácido fólico (Sigma-Aldrich) se neutralizó con la cantidad estequiométrica de hidróxido de sodio (Sigma-Aldrich) y el pH se ajustó a 7.4 mediante buffers.

Se midió la tensión superficial de la interfase W-EAc para diferentes concentraciones de PVA, SDS, Folato, mezcla PVA-SDS y PVA-Folato. En el caso de las mezclas primero se formaba la interfase, luego se añadía a la fase acuosa una cantidad determinada de PVA y posteriormente se añadía una determinada cantidad del tensoactivo aniónico (SDS o folato).

Resultados, discusión, conclusiones y perspectivas

En las Figuras 1, 2 y 3 se muestran los resultados de tensión interfacial (γ). Puede observarse, al aumentar la concentración de SDS y PVA disminuye γ (Figuras 1 y 2, respectivamente), como se esperaba. Sin embargo, γ parece ser insensible a la concentración de folato (ver Figura 3). Esto significa que el folato no se adsorbe en la interfase a pesar de tener carácter anfílico; como puede observarse en su estructura química mostrada en la Figura 4, su molécula posee dos grupos carboxilato (la parte hidrófila) y el resto es una estructura hidrocarbonada predominantemente hidrófoba. Ésta última es voluminosa y plana lo que puede explicar su dificultad para adsorberse en la interfase junto a moléculas del mismo tipo así como para autoensamblarse en estructuras micelares.

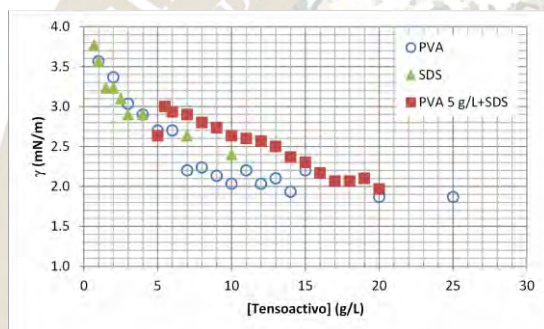


Figura 1. Tensión interfacial (γ) agua-acetato de etilo en función de la concentración de tensoactivo, a 37°C, pH=7.4.

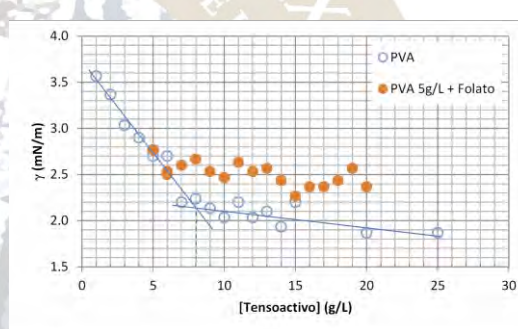


Figura 2. Tensión interfacial (γ) agua-acetato de etilo en función de la concentración de tensoactivo, a 37°C, pH=7.4.

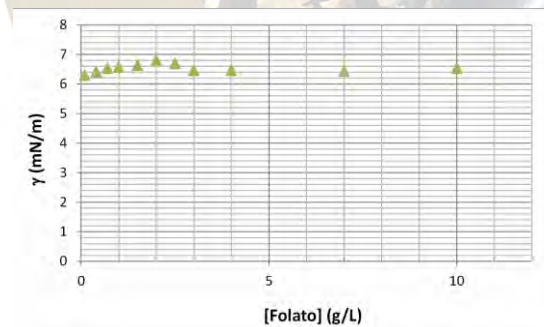


Figura 3. Tensión interfacial (γ) agua-acetato de etilo en función de la concentración de folato, a 37°C, pH=7.4.

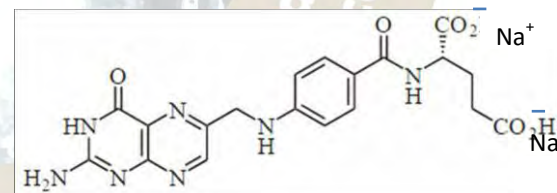


Figura 4. Estructura química del folato de sodio.

En las Figuras 1 y 2 se observa que γ de las mezclas PVA-SDS y PVA-Folato está por arriba de γ para el PVA solo. Para el caso de la mezcla PVA-SDS, γ llega a un máximo y después conforme más SDS se añade γ tiende al valor de los del PVA y SDS solos. Un comportamiento similar se obtuvo para la interfase agua-tolueno y se reportó por uno de los autores¹. En esa referencia se propuso que el SDS se adsorbe (se asocia) preferentemente con el PVA en lugar de adsorberse en la interfase. Puesto que el SDS es un tensoactivo aniónico, al asociarse con el PVA provoca que haya repulsión electrostática intramolecular ocasionando a su vez que la cadena de PVA se extienda hacia la fase acuosa y que algunos segmentos del PVA se retiren de la interfase incrementando así γ (escenario B, Fig. 5). Al seguir añadiendo SDS llega un momento en que se satura el PVA de SDS por lo que ahora éste sí puede adsorberse en la interfase (escenarios C y D, Fig. 5) ocasionando que disminuya la tensión interfacial.

En el caso de la mezcla PVA-Folato los resultados indican que también se presenta el escenario “B”, es decir, ambos componentes se asocian ocasionando un estiramiento de las cadenas por repulsión electrostática intramolecular e incrementándose γ . La diferencia en tamaño hidrodinámico de micelas de PVA y de la mezcla PVA-Folato que se muestra en la Figura 6 confirma que, en efecto, las cadenas de PVA se extienden más cuando se asocian con folato. Sin embargo, en este caso los escenarios C y D no se presentan ya que el valor de ζ de la mezcla no tiende a disminuir e igualarse con la del PVA. Esto tiene sentido ya que como se

mostró en la Figura 3, el folato no se adsorbe significativamente en la interfase. Esto nos indica que una vez que se satura el PVA con el folato, éste parece comportarse como si estuviera solo.

Estos resultados sugieren que la mezcla PVA-folato podría desempeñarse de manera adecuada como estabilizante de nano-partículas de polímero para usarse como vehículo de fármacos anti-tumorales ya que es bien sabido que en las células cancerosas existe una sobre-expresión de receptores folato²⁻⁴. Además, el pH en el exterior de las células cancerosas es ligeramente ácido³. Bajo estas condiciones se espera que el folato se convierta a su forma ácida que por ser ácido débil esta poco ionizada. Esto implica que muchas de las cargas y, por lo tanto la repulsión electrostática intrapartícula, desaparezcan y que ahora las cadenas PVA se colapsen. Esta sensibilidad al pH puede aprovecharse para liberación de un fármaco. En nuestro grupo se están realizando investigaciones en esta dirección.

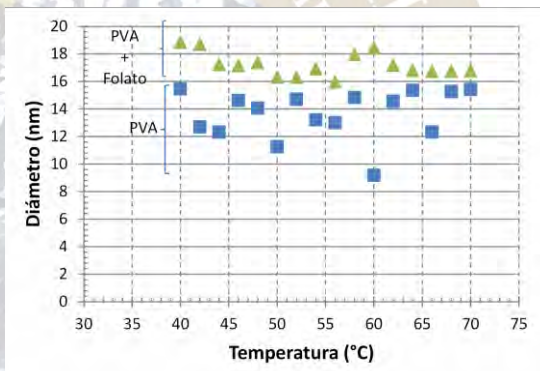
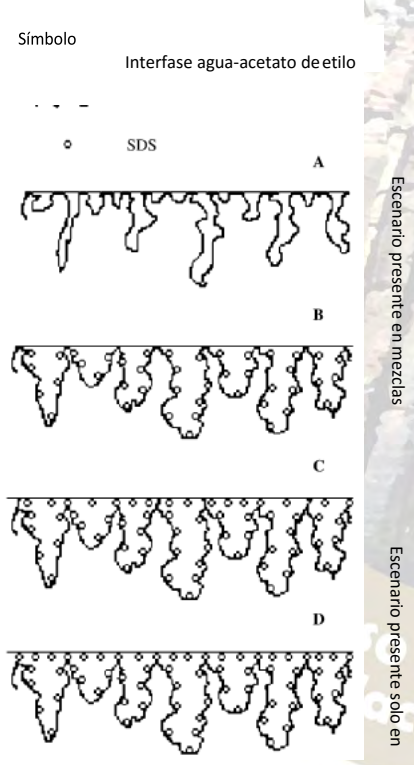


Figura 6. Diámetro hidrodinámico de micelas de PVA y de micelas mixtas PVA-Folato a diversas temperaturas y pH=7.4.

Figura 5. Descripción esquemática de la adsorción del PVA en la interfase agua-acetato de etilo: A) solo PVA, B) PVA en presencia de SDS o folato hasta antes de la saturación de asociaciones, C,D) PVA en presencia de SDS después de la saturación de asociaciones. Escenarios c y D no aplican para la mezcla PVA folato.

Agradecimientos: Al Consejo de Ciencia y Tecnología del Estado de Querétaro (CONCYTEQ) por el financiamiento del proyecto “Estudios físico-químicos de mezclas pva-sds-folato con uso potencial como vehículo de fármacos anticancerígenos y andamios celulares”. Se agradecen también las becas para G. Rocha y R. Olvera.

Referencias

1. Ramírez, J.C., Herrera-Ordóñez, J. and González, V.A.; *Polymer* **2006**, 47, 3336–3343.
2. Weitman S.D., Lark R.H., Coney L.R., Fort D.W., Frasca V., Zurawski V.R. and Kamen BA.; *Cancer Res* **1992**, 52, 3396–3401
3. Senden, N. H. M., Van De Velde, H. J. K., Broers, J. L. V., Timmer, E. D. J., Roebroek, A. J. M., Van De Ven, W. J. M. and Ramaekers, F. C. S.; *Int. J. Cancer* **1994**, 57, 84–88.
4. Lutz, R.J.; *Transl Cancer Res* **2015**, 4(1), 118-126.
5. Lee, E.S., Gao, Z., Kim, D., Park, K., Kwon, I.C, and Bae, Y.H.; *J Control Release* **2008**. 129(3), 228–236.



QUÍMICA DE PRODUCTOS NATURALES(QPNT)

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE ETERES DEL ÁCIDO MESO-DIHIIDROGUAIARÉTICO CON POTENCIAL ACTIVIDAD ANTIMICOBACTERIANA.

Karen Giselle Chávez Villarreal¹, Edgar Abraham García Zepeda¹, Verónica M. Rivas Galindo², María del Rayo Camacho Corona¹

¹Universidad Autónoma de Nuevo León. Facultad de Ciencias Químicas. ²Universidad Autónoma de Nuevo León, a.

Correo electrónico: maria.camachocn@uanl.edu.mx

La tuberculosis (TB) es considerada, junto con el VIH, como la primera causa de mortalidad por agentes infecciosos. Tan solo en 2014, se presentaron 9.6 millones de nuevos casos y 1.5 millones de muertes por este padecimiento[1]. El problema se complica con la aparición de cepas resistentes al tratamiento anti-TB. Por ello se requiere desarrollar nuevas alternativas terapéuticas, como la obtención de productos naturales y sus derivados semi-sintéticos capaces de mejorar la actividad farmacológica, acortar tiempos de tratamiento o actuar sobre un mecanismo de acción diferente al de los fármacos actualmente empleados. Un ejemplo de ello, es el lignano ácido meso-dihidroguaiarético (AmDG) que presenta actividad contra cepas multifarmaco resistentes de *Mycobacterium tuberculosis* (MIC 12.5-50 µg/mL). El objetivo de este trabajo es sintetizar y caracterizar estructuralmente derivados de tipo éter del AmDG como potenciales agentes anti-TB. El extracto orgánico (CHCl₃/MeOH (1:1)) de *Larrea tridentata* se sometió a sucesivas columnas cromatográficas (CC) sobre gel de sílice y gradientes de hexano/acetato de etilo y acetato de etilo/metanol lográndose obtener 780 mg (0.35%) de AmDG puro. El AmDG se caracterizó estructuralmente por Resonancia Magnética Nuclear de (RMN) de hidrogeno y carbono trece. A partir del producto natural se sintetizaron 10 derivados de tipo éter correspondientes a los derivados mono y disustituídos del AmDG, Los derivados semi-sintéticos fueron purificados por CC y caracterizados por RMN ¹H y ¹³C. Los rendimientos de los derivados obtenidos estuvieron en el rango de 9.60 a 57.48% d; los análogos son sólidos blancos o resinas transparentes, solubles en cloroformo. Los derivados serán evaluados para determinar su actividad antimicobacteriana y es muy probable que al menos un derivado tenga mayor actividad que el AmDG frente a cepas multifarmaco resistentes de *M. tuberculosis*.

Introducción.

La tuberculosis (TB) es considerada a nivel mundial como la primera causa de mortalidad originada por un agente infeccioso, el bacilo *Mycobacterium tuberculosis*. Tan solo en 2014, se presentaron 9.6 millones de nuevos casos y 1.5 millones de muertes por este padecimiento[1]. La situación se ha complicado por la aparición de cepas resistentes a los fármacos tradicionalmente empleados en el tratamiento de la TB. Por ello, se requiere desarrollar nuevas alternativas terapéuticas, donde el estudio de las propiedades antituberculosas de diversas fuentes naturales ha sido de gran interés mostrando que los productos naturales de las plantas son potentes agentes promisorios en el desarrollo de fármacos anti-TB [2]. El uso de lignanos como agentes antimicobacterianos ha sido ampliamente estudiado, entre ellos podemos destacar al ácido meso-dihidroguaiarético (AmDG) (Esquema 1) proveniente del extracto bioactivo de *Larrea tridentata* que posee actividad contra cepas multifarmacorresistentes de *Mycobacterium tuberculosis* (TB-MFR) con valores de concentración mínima inhibitoria (CMI) en el rango de 12.5-50 µg/mL[3], [4]. En aportaciones sobre el mecanismo de acción del AmDG se observa que tiene un mecanismo de acción diferente al de los fármacos empleados en el tratamiento de la TB.

Por otra parte, se ha reportado la preparación de derivados semi-sintéticos o sintéticos de tipo éter, diseñados para la mejora de la actividad anti-TB[5]. Por todo lo anterior, el AmDG se posiciona como un

candidato ideal para la obtención de derivados semi-sintéticos que podrían dar lugar a nuevas moléculas con actividad antimicrobacteriana mayor o igual a la del producto natural e incluso mayor a la de los fármacos anti-TB empleados actualmente y con un mecanismo de acción diferente a los ya reportados para los mismos.

Objetivo.

El objetivo de este trabajo es sintetizar y caracterizar estructuralmente derivados de tipo éter del AmDG como potenciales agentes anti-TB.

Metodología.

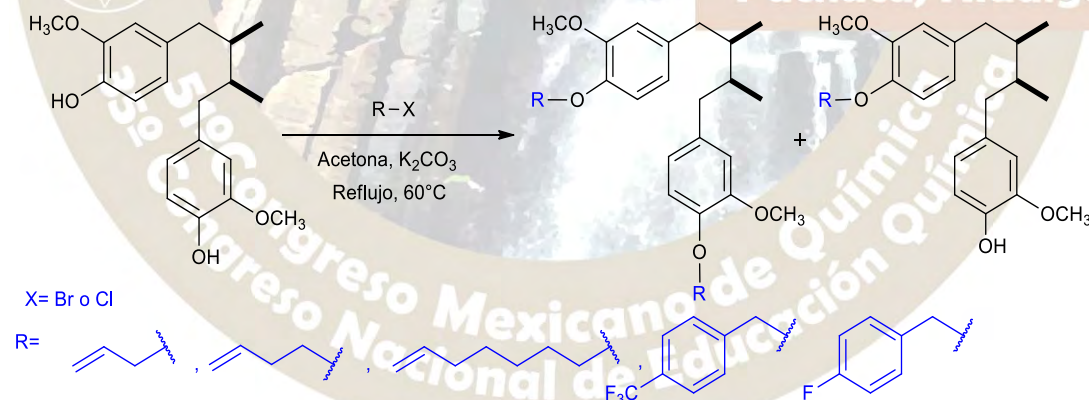
El extracto (223 gr) cloroformo/metanol (1:1) obtenido de las hojas de *L. tridentata* se fracciona por medio de una columna cromatográfica (CC) usando como fase estacionaria (FE) gel de sílice y fase móvil (FM) gradientes de hexano /acetato de etilo, y acetato de etilo/metanol. Se obtuvieron 330 fracciones; en las fracciones 124-168 eluidas con un gradiente de hexano/acetato de etilo 65:35 se detectó la presencia de AmDG. La fracción 124-168 fue sometida a sucesivas CC usando como FE sílica y FM gradientes de hexano/acetato de etilo, hexano/acetona, hexano/cloroformo y cloroformo lográndose aislar y purificar el AmDG. La síntesis de los éteres se realizó por medio de reacciones de Williamson. La purificación de los derivados se realizó por medio de CC y cromatografías preparativas planas (CPP). La caracterización tanto del producto natural como de los derivados semi-sintéticos se realizó por medio de resonancia magnética nuclear (RMN) de hidrógeno y de carbono trece usando cloroformo deuterado

Resultados

. A partir de 223 g de extracto orgánico de *L. tridentata* se logró aislar y purificar 780 mg (0.35%) de AmDG. El lignano fue caracterizado por RMN ^1H y de ^{13}C .

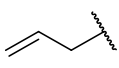
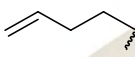
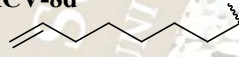
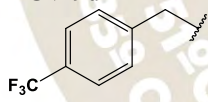
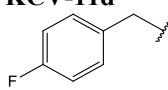
Síntesis de éteres del AmDG.

La síntesis de Williamson se realizó con 1 mmol AmDG en acetona, K_2CO_3 como base y los diferentes halogenuros de alquilo (Esquema 1). En la tabla 1 se presentan las condiciones de reacción para cada derivado sintetizado, con los correspondientes porcentajes de rendimiento.



Esquema 1. Síntesis de éteres del AmDG

Tabla 1. Condiciones de reacción para la obtención de los éteres, rendimientos y aspecto físico de los derivados

Clave	Condiciones de reacción	Miligramos	% de rendimiento	Aspecto
KCV-6m	 Acetona, K ₂ CO ₃ (0.2269 mmol, 31.35 mg), Bromuro de alilo (0.2269 mmol, 27.45 mg), reflujo 60°C, 24 hrs.	8.5	25.27	Sólido blanco
KCV-6d		13.5	36.28	Resina amarilla
KCV-7m	 DMF, NaH (0.7263 mmol, 17.43 mg), Bromo buteno (0.7263 mmol, 98.05 mg) T.A. 6 hrs	3	12.89	Resina amarilla
KCV-7d		3.6	14	Resina amarilla
KCV-7m	Acetona, Bromo buteno (0.1513 mmol, 20.4255 mg), K ₂ CO ₃ (0.1513 mmol, 20.91 mg), Reflujo, 65°C, 24 hrs.	6.9	23.72	Cristal transparente
KCV-7d		3.9	12.14	Resina transparente
KCV-8m	 Acetona, K ₂ CO ₃ (0.1513 mmol, 20.91 mg), Bromo hepteno (0.1513 mmol, 26.79 mg), Reflujo 60°C, 24 hrs.	3.1	9.60	Resina amarilla
KCV-8d		8.3	20.98	Sólido blanco
KCV-8m	Acetona, K ₂ CO ₃ (0.1815 mmol, 25.08 mg), Bromo hepteno (0.1815 mmol, 32.14 mg), Reflujo 60°C, 18 hrs.	8.8	34.08	Resina amarilla
KCV-8d		5	15.80	Sólido blanco
KCV-9m	 Acetona, K ₂ CO ₃ (0.2269 mmol, 31.36 mg), Bromuro de 4-trifluorometilbencilo (0.2269 mmol, 54.23 mg), Reflujo 60°C, Atmósfera de nitrógeno, 6 hrs.	4	11.14	Resina transparente
KCV-9d		26.9	57.48	Sólido blanco
KCV-9m	Acetona, K ₂ CO ₃ (0.1028 mmol, 14.20 mg), Bromuro de 4-trifluorometilbencilo (0.1028 mmol, 23.57 mg), Reflujo 70°C, 24 hrs.	4.8	16.71	Resina transparente
KCV-9d		10.3	52.35	Sólido blanco
KCV-11m	 Acetona, K ₂ CO ₃ (0.2269 mmol, 31.35 mg), Bromuro de 4-fluorobencilo (0.2269 mmol, 42.9 mg), Reflujo 60°C, 24 hrs	7.8	20.24	Resina amarilla
KCV-11d		22.3	47.36	Sólido blanco

* Todos los derivados semi-sintéticos son solubles en cloroformo

Conclusiones

Se sintetizaron, purificaron y caracterizaron 10 éteres del AmDG con rendimientos en el rango de 9.60 a 57.48%. Estos derivados tienen apariencias de sólidos blancos o resinas transparentes, todos fueron solubles en cloroformo. Los derivados se evaluarán para determinar su actividad antimicrobiana y es probable que al menos un derivado tenga mayor actividad que el AmDG contra cepas multifarmaco resistentes de *M. tuberculosis*.

Referencias

- [1] World Health Organization, "WHO Global tuberculosis report 2015," 2015.
- [2] N. N. Ibekwe and S. J. Ameh, "Plant natural products research in tuberculosis drug discovery and development: A situation report with focus on Nigerian biodiversity," *African J. Biotechnol.*, vol. 13, no. 23, pp. 2307–2320, 2014.
- [3] M. del R. Camacho-Corona, M. A. Ramírez-Cabrera, O. G.-Santiago, E. Garza-González, I. de P. Palacios, and J. Luna-Herrera, "Activity against drug resistant-tuberculosis strains of plants used in Mexican traditional medicine to treat tuberculosis and other respiratory diseases," *Phyther. Res.*, vol. 22, no. 1, pp. 82–85, Jan. 2008.
- [4] J. M. J. Favela-Hernández, A. García, E. Garza-González, V. M. Rivas-Galindo, and M. R. Camacho-Corona, "Antibacterial and Antimycobacterial Lignans and Flavonoids from *Larrea tridentata*," *Phyther. Res.*, vol. 26, no. 12, pp. 1957–1960, Dec. 2012.
- [5] D. K. Agrawal, D. Saikia, R. Tiwari, S. Ojha, K. Shanker, J. K. Kumar, A. K. Gupta, S. Tandon, A. S. Negi, and S. P. S. Khanuja, "Demethoxycurcumin and its semisynthetic analogues as antitubercular agents," *Planta Med.*, vol. 74, no. 15, pp. 1828–1831, 2008.



2016
Pachuca, Hidalgo

51° Congreso Mexicano de Química
35° Congreso Nacional de Educación Química

Hacia la modificación de triterpenos pentacíclicos como potenciales agentes anticancerosos.

Angel Herrera España, Rubén Marrero Carballo, Gumersindo Mirón López, David Cáceres Castillo,
Gonzalo J. Mena Rejón

Laboratorio de Química Farmacéutica, Facultad de Química, Universidad Autónoma de Yucatán; calle 43,
No. 613, colonia Inalámbrica, 97069, Mérida, Yucatán, México.

mrejon@uady.mx

Resumen

Se describe el aislamiento de acetato de lupeol, en escala multigramo de la cáscara del fruto de *Chrysophyllum cainito*. La hidrólisis básica y la subsecuente oxidación dio como producto al derivado lupenona con buenos rendimientos. La variación de la temperatura en la bromación de la lupenona con tribromuro de feniltrimetilamonio en tetrahidrofurano condujo a la obtención selectiva de cinco derivados halogenados en las posiciones 2, 29 y 30: 2 α -bromo-lup-20(29)-en-ona, 2 β -bromo-lup-20(29)-en-ona, 29E-bromo-lup-20(29)-en-ona, 29Z-bromo-lup-20(29)-en-ona y 30-bromo-lup-20(29)-en-ona. Los productos aislados se caracterizaron por resonancia magnética nuclear, espectrometría de masas y difracción de rayos X.



HACIA LA MODIFICACIÓN DE TRITERPENOS PENTACÍCLICOS COMO POTENCIALES AGENTES ANTICÁNCEROSOS.

Angel Herrera España, Rubén Marrero Carballo, Gumersindo Mirón López, David Cáceres Castillo,
Gonzalo J. Mena Rejón

Laboratorio de Química Farmacéutica, Facultad de Química, Universidad Autónoma de Yucatán; calle 43, No. 613, colonia Inalámbrica, 97069, Mérida, Yucatán, México. mrejon@uady.mx

Introducción

Los triterpenos son un amplio grupo de productos naturales que se encuentran en numerosos organismos vivos y que prevalecen principalmente en plantas. Los triterpenos pentacíclicos poseen una gran gama de actividades biológicas tales como citotóxica, antiviral, antimicrobiana, antifúngica, antimalaria, antiinflamatoria, hepatoprotectora y cardioprotectora.¹

En la última década ha habido un gran interés hacia los terpenos naturales y sus derivados semi-sintéticos; asimismo se ha observado un incremento en el número de patentes con la finalidad de proteger nuevos compuestos triterpénicos con actividad biológica, principalmente aquellos con efectos anticancerígenos y antivirales (incluyendo anti-VIH). Un grupo importante de estos compuestos son aquellos con uno o varios anillos heterocíclicos condensados al esqueleto triterpénico.² Un ejemplo relevante es el ácido betulínico (**1**), el cual es un triterpeno pentacíclico con esqueleto de lupano que ha demostrado alta selectividad contra células de melanoma humano; así como actividad inhibidora de tumores cancerígenos, incluyendo neuroblastoma, meduloblastoma, Edwing sarcoma, leucemia, carcinoma de colón, cáncer de mama, pulmón, próstata y cervical.³ Recientemente, se han publicado una cantidad significativa de trabajos sobre la obtención de derivados semi-sintéticos de este compuesto como agentes antitumorales.⁴ Un triterpeno pentacíclico con esqueleto de lupano menos explorado en esta dirección, a pesar de su similitud estructural con el ácido betulínico, es el lupeol (**2**). Este metabolito secundario y sus derivados naturales han mostrado diversas actividades biológicas, entre las que destacan la antiinflamatoria y anticancerígena.⁵

En el presente trabajo se aborda la obtención de síntones a partir del aislamiento y bromación de derivados de lupeol como paso previo a la introducción de anillos heterocíclicos a estructuras con esqueleto de lupano.

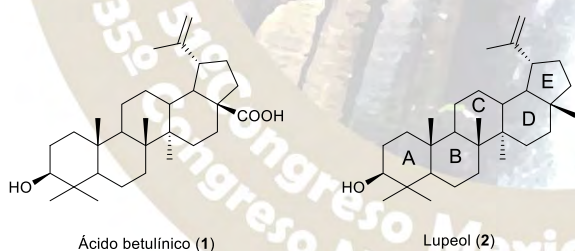


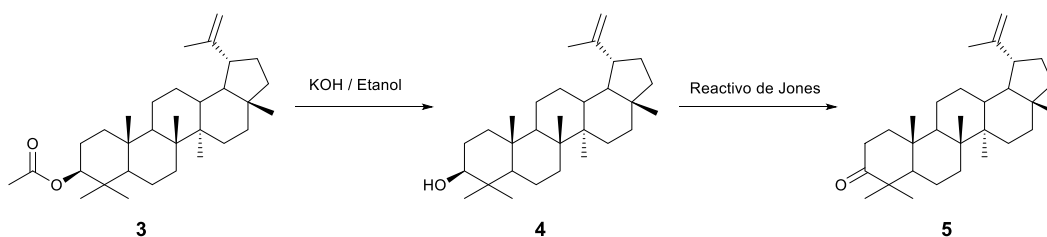
Figura 1. Estructuras del ácido betulínico y lupeol.

Resultados y discusión

A partir del extracto de diclorometano de la cáscara del fruto de *Chrysophyllum cainito* se obtuvo en escala multigramo el derivado de lupeol: acetato de lupeol (**3**). El aislamiento de éste se llevó a cabo a través de métodos cromatográficos convencionales, empleando mezclas de hexano y acetato de etilo como fase móvil.

El acetato de lupeol se sometió a hidrólisis básica con hidróxido de potasio para obtener lupeol (**4**) con un rendimiento del 92.3%; posteriormente el producto se sometió a una reacción de oxidación empleando el reactivo de Jones y obteniendo lupenona (**5**) con un rendimiento del 94.6%. Los espectros de resonancia magnética nuclear de protón (RMN-¹H) de los productos presentaron las señales correspondientes a las

descritas en la literatura. En el esquema 1 se presenta la secuencia de reacciones llevadas a cabo la para obtención de lupenona a partir de acetato de lupeol.



Esquema 1. Obtención de lupenona a partir de acetato de lupeol.

La lupenona obtenida por oxidación del lupeol, se bromó mediante la metodología descrita por González⁶ empleando tribromuro de feniltrimetilamonio (TFT) en tetrahidrofurano (THF) a temperatura ambiente. A diferencia de lo descrito en la literatura, se obtuvo una mezcla de los epímeros α y β de la 2-bromo-lup-20(29)-en-ona (6 y 7) con un rendimiento del 45.5%. Adicionalmente se pudo identificar por RMN-¹H la 30-bromo-lup-20(29)-en-ona (8) en el crudo de reacción. Los compuestos 6 y 7 no pudieron ser separados por técnicas cromatográficas convencionales, pero fue posible obtener cristales con la calidad suficiente para ser analizados por difracción de rayos X de monocristal (DRX). Los compuestos co-cristalizaron en una relación 1 a 1 en un sistema cristalino ortorrómbico que presentó ambos compuestos como unidad asimétrica (figura 2). De la estructura en estado sólido se puede observar que en el caso del epímero α , el anillo A presentan una conformación de silla, mientras que en el epímero β presenta una conformación de bote.

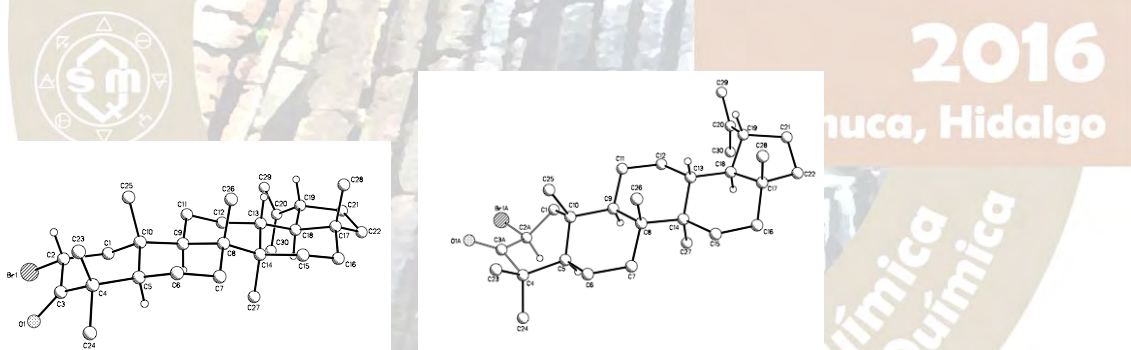


Figura 2. Estructuras obtenidas por DRX de los epímeros α y β de la 2-bromo-lup-20(29)-en-ona.

Cuando la bromación de la lupenona se llevó a cabo en las condiciones descritas anteriormente, pero a 0 °C, se obtuvo una mezcla de tres productos: 30-bromo-lup-20(29)-en-ona (8), 29*E*-bromo-lup-20(29)-en-ona (9) y 29*Z*-bromo-lup-20(29)-en-ona (10); sorprendentemente no se pudo observar la presencia de 2-bromo-lup-20(29)-en-ona en el espectro de RMN-¹H del crudo de reacción. El compuesto 9 se pudo aislar por métodos cromatográficos, pero no así 8 y 10. El producto 8 se precipitó de la mezcla de 8 y 10. Los compuestos 8 y 9 se pudieron caracterizar por espectrometría de masas de alta resolución y espectroscopia de RMN a través de experimentos homo y heteronucleares así como mono y bidimensionales.

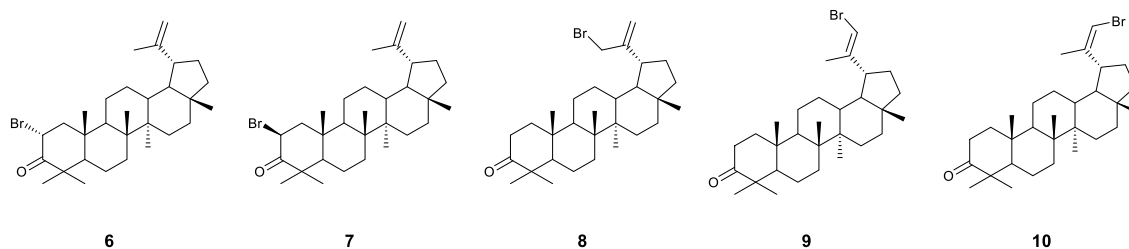


Figura 3. Estructuras de los compuestos obtenidos de la reacción de lupenona con tribromuro de feniltrimetilamonio.

Conclusiones

La obtención multigramo de acetato de lupeol de la cáscara del fruto de *Chrysophyllum cainito* condujo a la preparación de lupenona tras una serie de modificaciones químicas sencillas y con buenos rendimientos. La modulación de la temperatura en la bromación de lupenona con tribromuro de feniltrimetilamonio en tetrahidrofurano condujo a la bromación selectiva de las posiciones 2, 29 y 30, en el último caso manteniendo la insaturación entre los carbonos 29 y 30. La introducción de átomos de bromo en el esqueleto triterpénico de la lupenona hace factible las modificaciones estructurales sobre los anillos A y E, tales como la formación de heterociclos fusionados a esta estructura para la generación de agentes con potencial actividad anticancerosa.

Materiales y métodos

Los disolventes empleados fueron destilados previo a su uso. Los reactivos se obtuvieron de Sigma-Aldrich y se usaron sin tratamientos previos.

Instrumentación. Los espectros de resonancia magnética nuclear protónica (RMN- ^1H) y de carbono 13 (RMN- ^{13}C) a 400 y 100 MHz respectivamente, así como los experimentos homonucleares (^1H - ^1H , COSY y NOESY) y heteronucleares (^1H - ^{13}C , HSQC and HMBC), se obtuvieron en un espectrómetro Bruker DPX400 Avance, equipado con una sonda dual de 5 mm. Los espectros de masa de alta resolución se realizaron en un espectrómetro de masas Jeol GC-Mate II. La técnica utilizada fue impacto electrónico (70 eV).

Aislamiento de acetato de lupeol (3). La cáscara seca y molida del fruto de *Chrysophyllum cainito* fue macerado en diclorometano. La adición de metanol al extracto obtenido condujo a un precipitado; del cual a partir de RMN- ^1H se identificó al acetato de lupeol (3) como componente mayoritario. La purificación de este compuesto se realizó por cromatografía en columna empleando gel de sílice para cromatografía en capa delgada y mezclas de hexano y acetato de etilo como fase móvil. El acetato de lupeol se obtiene con un rendimiento del 20% respecto a la masa del precipitado y con una pureza superior al 95 % (determinado por RMN- ^1H).

Obtención de lupeol (4). A una solución de acetato de lupeol (2 g en 12 mL de THF) se le adicionó una solución de KOH en etanol al 5% (50 mL). Se calentó a reflujo por 2 horas. Posteriormente, la mezcla de reacción se acidificó con una solución acuosa de HCl al 10% y el producto se extrajo con diclorometano.

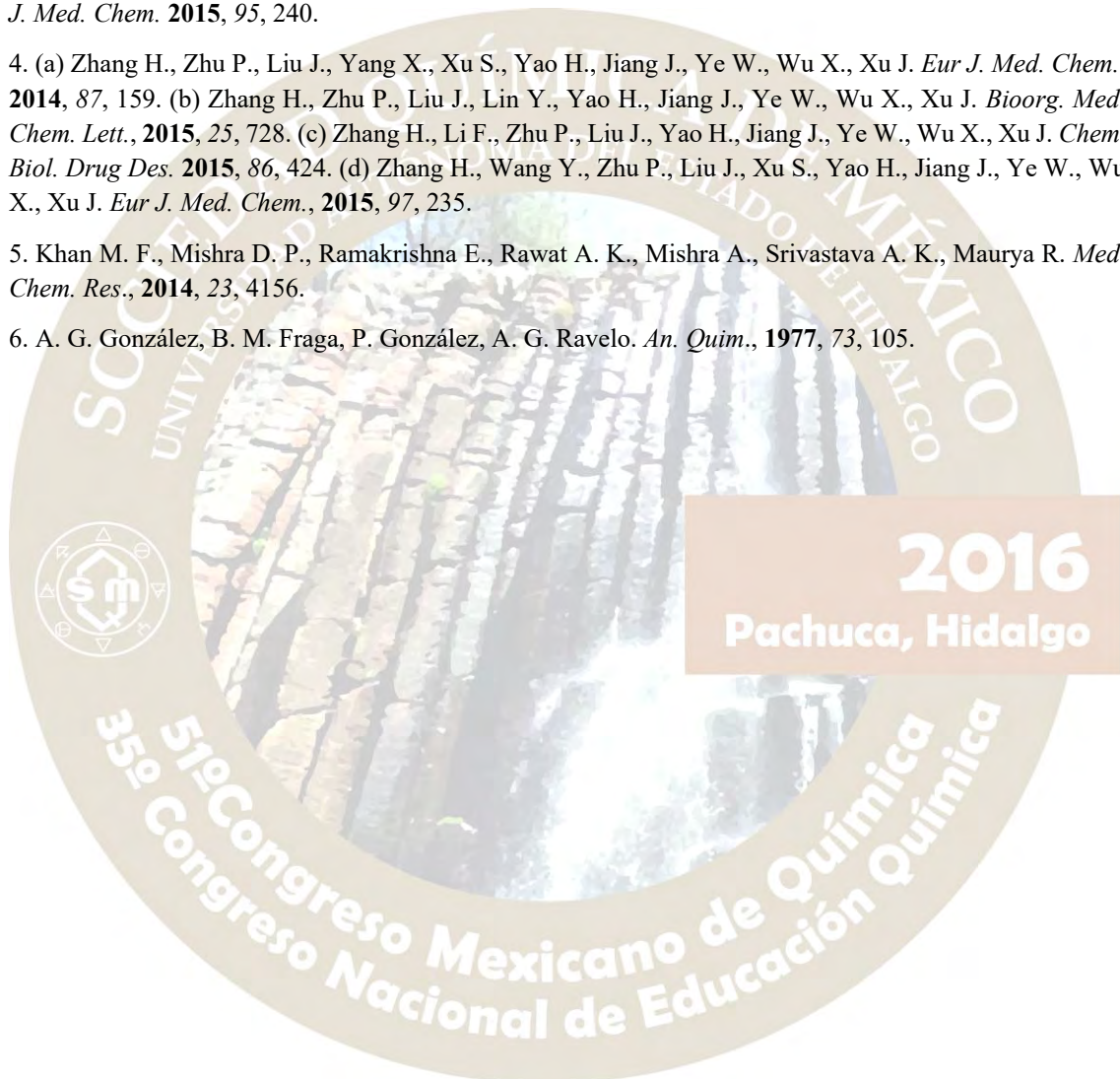
Obtención de lupenona (5). A una solución de lupeol (1.7 g en 120 mL de diclorometano), en un baño de hielo, se le adicionó gota a gota el reactivo de Jones hasta observar la coloración del reactivo, posteriormente se mantuvo en agitación por 30 minutos. Al lapso de este tiempo se adicionó metanol para destruir el exceso del reactivo. A la mezcla resultante se le adicionó agua y el producto se extrajo con diclorometano.

Bromación de lupenona. Se preparó una solución de tribromuro de feniltrimetilamonio (1.0 g) en tetrahidrofurano (8.5 mL) y se le añadió gota a gota a otra solución que contenía 0.85 g de lupenona en tetrahidrofurano (10 mL) en un periodo de tiempo de 10 minutos. Posteriormente se dejó en agitación por 10 minutos adicionales y al cabo de este tiempo se le añadió una solución de NaHCO_3 (2.5 g en 40 mL de

agua destilada). El producto se extrajo con diclorometano. La reacción se llevó a cabo a temperatura ambiente y a 0 °C.

Bibliografía

1. Borkova L., Gurska S., Dzubak P., Burianova R., Hadjduch M., Sarek J., Popa I., Urban M. *Eur. J. Med. Chem.*, **2016**. DOI: 10.1016/j.ejmech.2016.05.029.
2. Kvasnica M., Urban M., Dickinson N. J., Sarek J. *Nat. Prod. Rep.*, **2015**, *32*, 1303.
3. Cui H., He Y., Wang J., Gao W., Liu T., Qin M., Wang X., Gao C., Wang Y., Liu M., Yi Z., Qiu W. *Eur J. Med. Chem.* **2015**, *95*, 240.
4. (a) Zhang H., Zhu P., Liu J., Yang X., Xu S., Yao H., Jiang J., Ye W., Wu X., Xu J. *Eur J. Med. Chem.*, **2014**, *87*, 159. (b) Zhang H., Zhu P., Liu J., Lin Y., Yao H., Jiang J., Ye W., Wu X., Xu J. *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, **2015**, *25*, 728. (c) Zhang H., Li F., Zhu P., Liu J., Yao H., Jiang J., Ye W., Wu X., Xu J. *Chem. Biol. Drug Des.* **2015**, *86*, 424. (d) Zhang H., Wang Y., Zhu P., Liu J., Xu S., Yao H., Jiang J., Ye W., Wu X., Xu J. *Eur J. Med. Chem.*, **2015**, *97*, 235.
5. Khan M. F., Mishra D. P., Ramakrishna E., Rawat A. K., Mishra A., Srivastava A. K., Maurya R. *Med. Chem. Res.*, **2014**, *23*, 4156.
6. A. G. González, B. M. Fraga, P. González, A. G. Ravelo. *An. Quim.*, **1977**, *73*, 105.



2016
Pachuca, Hidalgo

SÍNTESIS PARCIAL DEL CAROTENOIDE ZEAXANTINA A PARTIR DE LA (3R,3'R,6'R)-LUTEÍNA PRESENTE EN LA OLEORRESINA DE LA FLOR DE CEMPASÚCHIL (*TEGETES ERECTA* L.)

Eloy Rodríguez-de León¹, Amanda Rico-Chávez¹, Belem Malagón-Torres¹, J. Oscar. C Jiménez-Halla², Moustapha Bah¹.

1 Facultad de Química, Universidad Autónoma de Querétaro, Centro Universitario, Cerro de las campanas, Querétaro 76010, correo: eloy.q22@gmail.com. 2 Departamento de Química, Universidad de Guanajuato, Noria alta S/N, Guanajuato 36050.

Resumen.-

En el presente trabajo se diseñó un método que permite obtener el carotenoide zeaxantina mediante síntesis parcial a partir de la (3R,3'R,6'R)-Luteína presente en la oleorresina de flor de cempasúchil. Esta propuesta representa una alternativa sencilla y económica para la obtención del carotenoide zeaxantina, proyectándose su aplicación a largo plazo como un proceso que sea industrialmente viable para la obtención de este carotenoide.

Introducción.-

La síntesis parcial es uno de los métodos más sencillos y eficientes para obtener compuestos que difícilmente se pueden obtener mediante una síntesis tradicional (síntesis total).¹ Asimismo, muchas moléculas con actividad biológica importante han sido obtenidas mediante síntesis parcial. Tal es el caso del “taxol”, un medicamento utilizado para tratar distintos tipos de cáncer.² Otro medicamento que ha sido obtenido mediante síntesis parcial es el “arteméter”, el cual es producido y comercializado por la empresa Novartis para el tratamiento del paludismo.³

Existe una gran diversidad de moléculas provenientes de fuentes naturales que ejercen beneficios sobre la salud humana, entre las que se encuentra: los carotenoides.⁴ Estos compuestos destacan por poseer una potente actividad antioxidante, antiproliferativa y antimutagénica, lo que les confiere un potencial terapéutico en el tratamiento del cáncer.

Los carotenoides son una familia de compuestos sumamente importantes en la naturaleza, ya que están presentes en la maquinaria foto-sintética de las plantas y de algunos microorganismos. Desde el punto de vista químico, los carotenoides son tetraterpenos, es decir, son compuestos con fórmula C₄₀H₅₆. Existen más de 750 carotenoides identificados en la naturaleza; de éstos el β -caroteno, el α -caroteno, la β -criptoxantina, la Luteína y la Zeaxantina son los más abundantes.⁵

Por otra parte, la zeaxantina, al igual que la Luteína, es un componente esencial de la pigmentación macular del ojo humano. Existe evidencia de que el consumo de Zeaxantina disminuye el riesgo de degeneración macular, gracias a su efecto protector de los foto-receptores en la retina. Actualmente, la zeaxantina es utilizada como aditivo alimentario, principalmente como colorante natural, con el código E161h.⁶

Resultados.-

Se extrajeron los ésteres de Luteína presentes en una oleorresina comercial, los cuales se utilizaron como materia prima. Asimismo, se logró establecer un método analítico, utilizando la cromatografía de líquidos de alta resolución (CLAR), que permitió monitorear la presencia de la materia prima (ésteres de Luteína) y los productos de la reacción (Luteína y Zeaxantina) de una forma sencilla y confiable (Figura 1). Las condiciones cromatográficas que permitieron monitorear y analizar la reacción se establecieron utilizando una columna de fase reversa (C₃₀) de la marca YMC de 150 mm de longitud y 4.6 mm de diámetro interno, y como fase móvil un gradiente de Metanol:Metil terbutil éter:Agua. El tiempo de análisis fue de 40 minutos y la longitud de onda de detección fue de 474 nm.

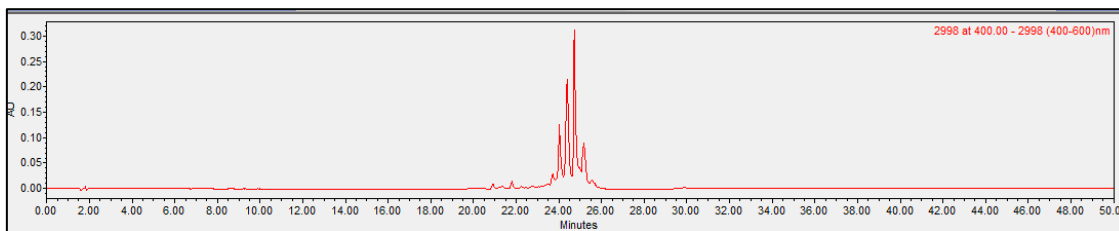
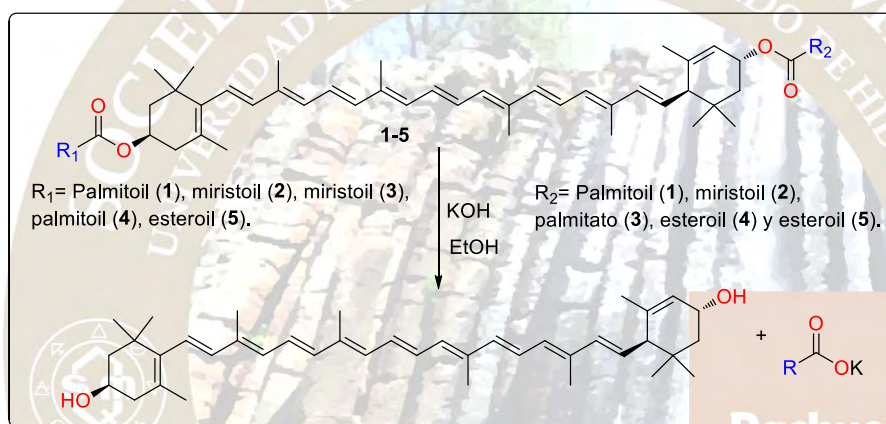


Figura 1. Perfil cromatográfico de los ésteres de Luteína presente en la oleorresina.

Se estudiaron las condiciones de hidrólisis para los ésteres de Luteína (Esquema 1) presente en la oleorresina de flor de compasúchil (*Tagetes erecta L.*) (Tabla 1), en las cuales se encontró que durante 2.5 horas a 70 °C y utilizando potasa (KOH) etanólica 2 N se lleva a cabo la hidrólisis completa de los ésteres (Figura 2) y el porcentaje de Luteína obtenido es del 78% después de haber eliminado las grasas y demás material vegetal intrínseco de la oleorresina. Dicho rendimiento fue determinado mediante un método espectrofotométrico descrito en la USP.



Esquema 1. Hidrólisis de ésteres de Luteína.

Tabla 1¹. Estudio de las condiciones de hidrólisis de los ésteres de Luteína.

Ensayo	Tiempo (Horas)	Temperatura (°C)	Resultado (% de rendimiento)
1	2	Temperatura ambiente	Hidrólisis incompleta (nd)
2	3	50	Hidrólisis incompleta (nd)
3	3	60	Hidrólisis incompleta (nd)
4	3	70	40%
5	2.5	70	78%

¹Todas las reacciones fueron realizadas utilizando KOH como base y etanol como disolvente. **nd:** no determinado.

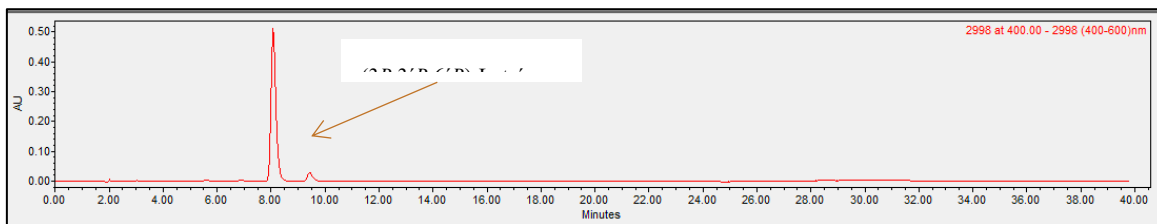
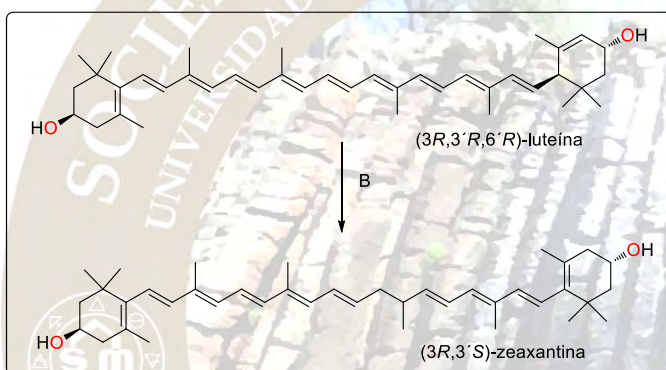


Figura 2. Análisis mediante CLAR de la hidrólisis de los ésteres de Luteína a Luteína libre.

Una vez obtenida la (3*R*,3'*R*,6'*R*)-Luteína libre, se estudia la conversión de la misma a su isómero Zeaxantina (Esquema 2) utilizando distintas bases orgánicas e inorgánicas para la transformación. Hasta este momento se ha logrado realizar la conversión de la Luteína a su isómero Zeaxantina después de 2 horas de reacción, utilizando KOH como base y a reflujo de etanol (Figura 3). Actualmente, se sigue estudiando la conversión de la Luteína a Zeaxantina utilizando distintas bases orgánicas como Trietilamina, Di-isopropil etilnamina, entre otras. Se determina el producto obtenido con el método analítico desarrollado.



Esquema 2. Síntesis parcial de Luteína a Zeaxantina.

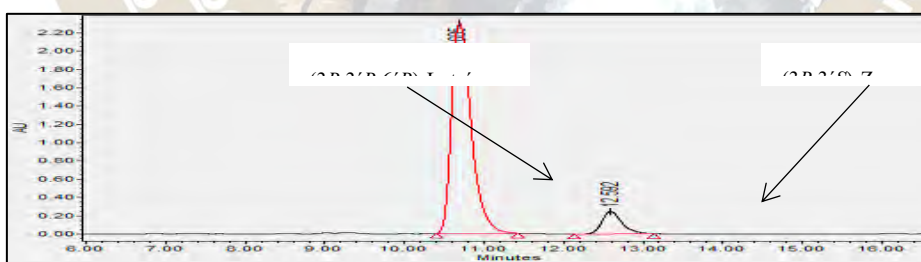


Figura 3. Perfil cromatográfico del avance de reacción de la isomerización de Luteína a Zeaxantina.

Materiales y métodos.-

1.- Extracción de los ésteres de Luteína de la oleorresina de flor de cempasúchil

En un matraz balón de 500 mL, se colocaron 100 g de la oleorresina y se agregaron 200 mL de hexano. La mezcla se calentó a 40 °C y se agitó durante 45 minutos, manteniendo la temperatura constante. La mezcla resultante se filtró y la porción líquida se descartó, mientras que la porción sólida se sometió a evaporación para eliminar el disolvente remanente. La porción sólida nuevamente se colocó en un matraz balón de 500 mL y se le adicionaron 200 mL de etanol. La mezcla se calentó a 40° C y se agitó durante 30 minutos,

manteniendo la temperatura constante. La mezcla resultante se filtró y la porción líquida se descartó, mientras que la porción sólida se sometió a evaporación para eliminar el disolvente remanente

2.- Procedimiento para la hidrólisis de los ésteres de Luteína

Para la hidrólisis de los ésteres de Luteína, en un matraz balón de 250 mL, se colocaron 50 g de los ésteres de Luteína extraídos a partir de la oleoresina. Se adicionaron 100 mL de etanol y 5 g de hidróxido de potasio (KOH). La mezcla se agitó durante 15 minutos y se calentó a 70 °C durante 120 minutos.

3.- Análisis mediante Cromatografía Líquida de Alta Eficiencia (CLAR)

La identificación y cuantificación de los carotenoides obtenidos se realizó con la ayuda de un cromatógrafo de líquidos marca Waters® compuesto por un módulo de separación cuaternario e2695 y un detector de arreglo de diodos modelo 2998. La identificación de los compuestos se llevó a cabo mediante la comparación de sus tiempos de retención con los tiempos de retención de estándares comerciales de estos compuestos y sus respectivos espectros UV-visible.

4.- Transformación de Luteína a zeaxantina

En un matraz de dos bocas de 100 mL, se colocaron 200 mg de Luteína y se le adicionaron 20 mL de etanol. Posteriormente, se adicionaron 12 mg de KOH. La mezcla se calentó a 60 °C durante 180 minutos.

Conclusiones.- Se logró establecer un método analítico a través de la cromatografía de líquidos de alta resolución (CLAR) que permite identificar a los carotenoides Luteína y Zeaxantina, así como a los respectivos ésteres de Luteína. Se lograron establecer las condiciones a las cuales ocurre una hidrólisis completa de los ésteres de Luteína. Finalmente, se logró obtener el carotenoide Zeaxantina a partir de la (3R,3'R,6'R)-Luteína. Sin embargo, se sigue optimizando las condiciones de conversión para alcanzar el mayor % de rendimiento obtenido a través de su cuantificación mediante CLAR y la eficiencia de la reacción con el uso de distintas bases.

Bibliografía.-

- (1) Álvarez R, Vaz B, Gronemeyer H, R. de Lera M. *Chemical Reviews.*, **2014**, *114*, 1-125.
- (2) Ottaggio L, Bestoso F, Armirotti A, Balbi A, Damonte G, Mazzei M, Sancandi M, Miele M. *J. Nat. Prod.*, **2008**, *71*, 58-60.
- (3) Eckstein-Ludwing U, Webb R. J, van Goethem I.D.A, East J.M, Lee A. G, Kimura M, O'Neil P.M, Bray P.G, Ward S.A, Krishna S. *Nature.*, **2003**, *424*, 957-961.
- (4) Britton G, Liaaen-Jenses S, Pfander H. *Carotenoids: Nutrition and Health*. Basel: Birkhäuser Verlag, **2009**, *5*, 1-2.
- (5) Bauerfeind J, Hintze V, Kschonsek J, Killenberg M, Böhm V. *J. Agric. Food. Chem.*, **2014**, *62*, 7452-7459.
- (6) Khachik F, Chang A-N, Gama A, Mazzola E. *J. Nat. Prod.*, **2007**, *70*, 220-226.

Contribución al estudio químico del extracto metanólico foliar de *Crataegus gracilior* Phipps (Rosaceae)

Amanda Rico-Chávez, Eloy Rodríguez-de León, Moustapha Bah.

Facultad de Química, Universidad Autónoma de Querétaro, Centro Universitario, Cerro de las campanas s/n, Querétaro 76010, correo electrónico: amkirich@gmail.com.

Resumen.- Debido su potencial farmacológico para el tratamiento de enfermedades cardiovasculares, algunas fracciones cromatográficas del extracto metanólico obtenido a partir de las hojas de *Crataegus gracilior* Phipps fueron analizadas. Después de someterlas a distintas separaciones, se obtuvieron cuatro compuestos. El avance en el estudio de sus espectros de Resonancia Magnética Nuclear permitió identificar a uno de ellos como un triterpeno monoglicosilado y otros dos como flavanoles.



CONTRIBUCIÓN AL ESTUDIO QUÍMICO DEL EXTRACTO METANÓLICO FOLIAR DE *CRATAEGUS GRACILIOR* PHIPPS (ROSACEAE)

Amanda Rico-Chávez, Eloy Rodríguez-de León, Moustapha Bah.

Facultad de Química, Universidad Autónoma de Querétaro, Centro Universitario, Cerro de las campanas s/n, Querétaro 76010, correo electrónico: amkirich@gmail.com.

Introducción.-

Las plantas del género *Crataegus* han sido utilizadas en nuestro país desde la época prehispánica como un remedio tradicional de distintas enfermedades del sistema respiratorio¹. En Europa y Canadá, se les ha dado uso en el tratamiento y la prevención de enfermedades cardiovasculares y además constituyen el ingrediente principal de las formulaciones para aliviar malestares gastrointestinales e hipertensión en la medicina tradicional china². Actualmente en Europa, los extractos estandarizados de *Crataegus* son el principal tratamiento alternativo de las enfermedades cardiovasculares y en diversas investigaciones se han demostrado sus efectos vasodilatadores, hipotensivos, antioxidantes y cardioprotectores³.

Estos hallazgos son relevantes, ya que las enfermedades cardiovasculares constituyen en la actualidad la principal causa de muerte a nivel mundial y particularmente en México, y por lo tanto, un factor de gran impacto en la población⁴, por lo que el desarrollo de terapias alternativas a las ya existentes, que sean efectivas, asequibles y que carezcan de efectos adversos es imprescindible. En este sentido, las evidencias de los efectos favorables de muchas otras especies de *Crataegus* sobre el sistema cardiovascular son un buen indicador del potencial de *Crataegus gracilior*, no sólo como agente terapéutico, sino también como una fuente de compuestos farmacológicamente activos y con utilidad en otros padecimientos.

Con base en estos hechos y los resultados obtenidos durante las pruebas farmacológicas que se realizaron a distintos extractos de *Crataegus gracilior* en una fase previa de este proyecto⁵, se presenta el siguiente estudio, enfocado a enriquecer el conocimiento sobre los constituyentes químicos del extracto metanólico, que demostró tener un efecto vasorrelajante potente y eficaz.

Resultados y discusión.-

Purificación y determinación de la estructura de los compuestos 1 y 2

La F₂₋₁₂ se analizó por CLAR debido a su buen rendimiento (202.6 mg) usando una columna de fase reversa C8 con una fase móvil de agua y acetonitrilo, en las proporciones respecto al tiempo que pueden observarse en la Figura 1. La resolución en el cromatograma permitió escalar esta inyección a nivel preparativo, lo que se hizo con ayuda de una columna de mayor diámetro con fase estacionaria C18 que permitió el desarrollo de un flujo de 5 mL/min y la separación de 20 mg de muestra por inyección. Se recolectaron ocho picos de los cuales tres se obtuvieron en rendimiento mayor a 5 mg por lo que se sometieron a estudios de RMN. Mediante el análisis de los datos espectroscópicos de estas tres muestras se encontró que la pureza de una de ellas no es suficiente para determinar su estructura por lo que no se reporta en este trabajo. Las otras dos muestras se identificaron como la (-) epicatequina (**1**) y la 6-hidroxycumarina-(4"→8)-(-)epicatequina (**2**).

El compuesto **1** presentó 15 señales en el espectro de ¹³C que resultaron distintivas de un compuesto de tipo flavan-3-ol, encontrándose las señales de los protones en δ_H3.39 (1 H, dd) y δ_H3.54 (1 H, dd) que muestran correlación en el espectro COSY con el protón de un carbono oxigenado [δ_H4.71 (1 H, m) con δ_C66.87 (C-3)] que se asignó entonces como C-3. Adicionalmente, se encontraron correlaciones en el espectro de HMBC entre las señales aromáticas de los carbonos protonados [δ_H7.91 (1 H, s) con δ_C116.0 (C-2')], [δ_H7.25 (1 H, d) con δ_C116.3 (C-5')] y [δ_H7.33 (1 H, m) con δ_C119.3 (C-6')] y los cuaternarios [δ_C132.0 (C-1')], [δ_C146.7 (C-3')] y [δ_C146.8 (C-4')], entre otras evidencias que una vez comparadas con las señales encontradas en resultados ya reportados⁶ permitieron concluir que el compuesto **1** es la (-)epicatequina (Figura 2).

El compuesto **2** presentó 24 señales en su espectro de RMN de ¹³C y de acuerdo con las interacciones observadas en el espectro HSQC, se observa claramente la presencia de un metileno [δ_C115.84 (C-2')] que

tiene correlación con dos protones en $\delta_H 3.38$ (1 H, dd) y $\delta_H 3.52$ (1 H, dd) que a su vez se relacionan en COSY con la señal del protón unido al carbono oxigenado C-3 [$\delta_H 4.68$ (1 H, m), $\delta_C 66.0$ (C-3)]. En el espectro HMBC, se encontraron tres señales aromáticas [$\delta_H 7.23$ (1 H, s) con $\delta_C 115.84$ (C-2')], [$\delta_H 7.08$ (1H, d) con $\delta_C 116.5$ (C-5')] y [$\delta_H 7.22$ (1H, m) con $\delta_C 118.8$ (C-6')] que muestran correlación a larga distancia con tres carbonos aromáticos que se definieron como cuaternarios [$\delta_C 131.2$ (C-1')], [$\delta_C 146.5$ (C-3')] y [$\delta_C 146.6$ (C-4')] según los espectros APT y HSQC, resultando equivalente a las interacciones encontradas para el compuesto **1** y por lo tanto demostrando que estaba presente en la molécula la estructura de la (-) epicatequina.

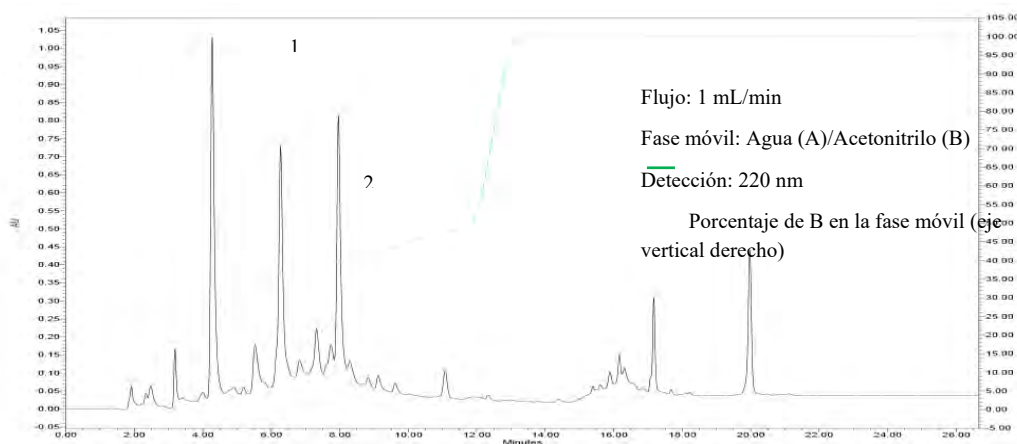


Figura 1. Cromatograma analítico de la F₂₋₁₂.

Adicionalmente, se observó un singulete para el protón de C-6 [$\delta_H 6.58$ (1H, s) con $\delta_C 95.7$ (C-6)] en vez de un doblete como se observa para el compuesto **1**, lo que sugiere que existe un sustituyente enlazado al C-8, evidencia que se complementa con el hecho de que el C-8 aparece como cuaternario según los espectros HSQC y APT [$\delta_C 105.28$ (C-8)].

Del resto de las señales, destaca la presencia de un carbonilo del tipo éster [$\delta_C 168.5$ (C-2'')], un metileno alifático [$\delta_H 3.2$ (2H, m) con $\delta_C 37.9$ (C-3'')] que muestra correlación en el espectro COSY con un protón de metino [$\delta_H 4.83$ (1H, dd); $\delta_C 34.3$ (C-4'')] así como las señales aromáticas de [$\delta_H 7.76$ (1H, s); $\delta_C 115.7$ (C-5'')], [$\delta_H 7.38$ (1H, d); $\delta_C 34.3$ (C-7'')] y [$\delta_H 7.01$ (1H, d); $\delta_C 118.7$ (C-8'')] de los carbonos cuaternarios aromáticos en [$\delta_C 151.3$ (C-6'')], [$\delta_C 145.9$ (C-9'')] y [$\delta_C 134.3$ (C-10'')]. Las evidencias espectrales indican que el sustituyente es de tipo hidroxycumarina y coinciden con las encontradas para la 6-hidroxycumarina-(4''→8)-(-)-epicatequina en un reporte reciente⁷.



Figura 2. Estructuras de los compuestos **1** y **2**.

Identificación del compuesto **3**

El espectro de RMN de ¹H del compuesto **3** mostró en la zona de protección (campo alto) señales de 8 metilos, dos ellos dobletes, así como seis singuletes y muchos metilenos, todos característicos de triterpenos con núcleo de ursano. Se identificó además la presencia de un grupo vinilo mediante las señales del metino

en 5.34 ppm y en 121.9 ppm y del C cuaternario en 140.9 ppm. La presencia de esos grupos se pudo comprobar en los espectros de RMN ^{13}C y su APT. Se determinó la presencia sobre el triterpeno de una hexosa. La estructura completa del compuesto **3** se presentará junto a las de los demás constituyentes aislados.

Materiales y métodos

Material de partida

Las hojas de *Crategus gracilior* Phipps fueron recolectadas en Pinal de Amoles, Querétaro durante noviembre de 2012. Un ejemplar de referencia (A. Cabrera 5667) fue depositado en la colección etnobotánica del Herbario de Querétaro "JerzyRzedowski" de la Facultad de Ciencias Naturales de la Universidad Autónoma de Querétaro. La muestra foliar fue sometida a un proceso de secado en una estufa a 40°C y molida hasta la homogeneización en un moledor manual. Posteriormente, las hojas secas y molidas (1,62 kg) fueron extraídas mediante maceración, utilizando de manera subsecuente los disolventes hexano, diclorometano y metanol, durante 7 días cada uno para finalmente llevarlos a sequedad a presión reducida en un rotoevaporador usando temperaturas menores a 40°C.

Fraccionamiento y purificación

Del extracto metanólico obtenido (201,3 g), se pesaron 46.0 g, los cuales fueron sometidos a un fraccionamiento inicial en una columna cromatográfica abierta (CC) en fase normal, utilizando como fase móvil un gradiente de polaridad creciente formado por distintas proporciones de hexano, diclorometano, acetona y metanol. La complejidad de las fracciones obtenidas fue analizada mediante cromatografía en capa fina analítica (CCF) y las fracciones se agruparon en once de acuerdo con su similitud (F1-F11). La fracción F9 (23,06 g) se separó en una CC con gel de sílice como fase estacionaria y como fase móvil un gradiente de polaridad creciente que utilizó los disolventes hexano, diclorometano, acetato de etilo y metanol en distintas proporciones. De este procedimiento, se obtuvieron 15 subfracciones (F₂₋₁-F₂₋₁₅) agrupadas de acuerdo a la similitud de sus perfiles en CCF. La subfracción F₂₋₁₂ (202,6 mg) fue sometida a purificación mediante cromatografía de líquidos de alta resolución (CLAR) a nivel preparativo, obteniéndose dos compuestos (Figura 1), **1** (8 mg) y **2** (9,7 mg) como los mayoritarios. Una CC de fase normal de la sub-fracción F₂₋₁₃ (1,3067 g), en la cual se utilizó como eluyente un gradiente de polaridad creciente formado por diclorometano y metanol en distintas proporciones condujo al aislamiento del compuesto **3** (30,02 mg) como mayoritario.

Conclusiones

Se lograron aislar e identificar mediante RMN tres constituyentes químicos del extracto metanólico de las hojas de *Crategus gracilior* que pudieran contribuir a su efecto vasorrelajante.

Referencias

- (1) Arrieta J, Siles-Barrios D, García-Sánchez J, Reyes-Trejo B, Sánchez-Mendoza ME. **2010**. Relaxant effect of the extracts of *Crataegus mexicana* on guinea pig tracheal smooth muscle. *Pharmacognosy Journal*. 2(17): 40–46.
- (2) Chang Q, Zuo Z, Harrison F, Sing Sum Chow M. **2002**. Hawthorn. *Journal of Clinical Pharmacology*. 42:605-612.
- (3) Veit M, Wittig J. **2005**. Qualitätskontrolle von *Crataegus* Extrakten und Zubereitungen. *Pharmazie in unserer Zeit*. 1: 34-41.
- (4) OMS (Organización Mundial de la Salud). **2014**. Enfermedades cardiovasculares. Consultado en: http://www.who.int/cardiovascular_diseases/es/ (02 de noviembre de 2014).
- (5) Hernández-Pérez A, Bah MM, Ibarra-Alvarado C, Rivero-Cruz JF, Rojas-Molina A, Rojas-Molina JI, Cabrera-Luna JA. **2014**. Aortic relaxant activity of *Crataegus gracilior* Phipps and identification of some of its chemical constituents. *Molecules*. 19: 20962-20974.
- (6) Davis AL, Cai Y, Davies AP, Lewis JR. **1996**. ^1H and ^{13}C NMR Assignments of Some Green Tea Polyphenols. *Magnetic Resonance in Chemistry*. 34, 887-890.
- (7) Madhu C, Manish K, Upendra S, Neeraj K, Bikram S, Satwinderjeet K. **2016**. Isolation and characterization of flavanols from *Anthocephalus cadamba* and evaluation of their antioxidant, antigenotoxic, cytotoxic and COX-2 inhibitory activities. *Brazilian Journal of Pharmacognosy* (en prensa).

DERIVADOS SEMISINTÉTICOS DE TRITERPENOIDES TIPO OLEANANO CON POSIBLE
ACTIVIDAD CONTRA CEPAS MDR Y XDR DE *MYCOBACTERIUM TUBERCULOSIS*

Erick Bernardo Santana-Galeana,¹ Fabiola Escalante-Erosa,¹ Karlina García_Sosa, Gloria María Molina-Salinas,² Luis Manuel Peña-Rodríguez^{1*}

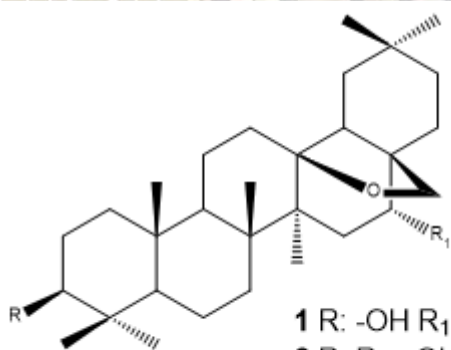
¹ Laboratorio de Química Orgánica, Unidad de Biotecnología, Centro de Investigación Científica de Yucatán, Calle 43 No. 130, Colonia Chuburná de Hidalgo C. P. 97205 Mérida, Yucatán, México. ² Unidad de Investigación Médica Yucatán, Unidad Médica de Alta Especialidad, Centro Médico Nacional Lic. Ignacio García Téllez, Instituto Mexicano del Seguro Social, Calle 41 No. 439 x 32 y 34, Colonia Industrial, C. P. 97150 Mérida, Yucatán, México. erick.santana@cicy.mx

En el presente trabajo se lleva a cabo la preparación de derivados semisintéticos de protoprimulagenina (**2**) y primulagenina (**3**), triterpenoides con un esqueleto tipo oleanano similar a la aegicerina (**1**). Las agliconas **2** y **3** cuentan con grupos oxhidrilo que son susceptibles de transformación mediante reacciones simples de alquilación y oxidación, lo que permite obtener intermediarios para la incorporación de heterociclos relacionados con actividad antimicobacteriana. Los derivados semisintéticos serán evaluados contra cepas MDR y XDR de *M. tuberculosis*.

Introducción

Actualmente la tuberculosis causa dos millones de muertes al año, de las cuales el 98% ocurren en países en vías de desarrollo. Debido a un régimen de tratamiento inadecuado, incompleto o mal supervisado, así como la coinfección con VIH, han surgido cepas resistentes a los fármacos de primera y segunda línea utilizados para el control de la enfermedad. Estas cepas se conocen como cepas multidrogorresistentes (MDR) y extremadamente resistentes (XDR) de *Mycobacterium tuberculosis* (Rojas *et al.*, 2006).

Los productos naturales representan una fuente importante de nuevos medicamentos o de metabolitos líderes, lo cual es confirmado por el hecho de que cerca del 50% de los nuevos medicamentos introducidos en el mercado los últimos 25 años son productos naturales o derivados de ellos (Newman & Cragg, 2012).

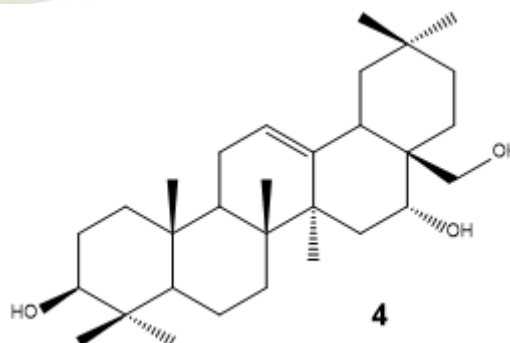


1 R: -OH R₁: =O
2 R, R₁: -OH
3 R: azúcares R₁: -OH

Se ha reportado a la aegicerina (**1**) como el primer triterpenoide tipo oleanano con actividad antimicobacteriana (CMI = 3.12 µg/mL) contra cepas sensibles y resistentes de *M. tuberculosis*; **1** fue aislado de *Clavija procera* junto con la protoprimulagenina (**2**), presentando la actividad biológica únicamente el triterpeno **1**, lo cual demostró que el carbonilo en C-16 es esencial para la actividad antimicobacteriana (Rojas *et al.*, 2006).

Jacquinia flammea, Millsp. ex Mez), posee una saponina mayoritaria, denominada sakurasosaponina (**3**) (Sánchez-Medina *et al.*, 2010; García-Sosa *et al.*, 2011) que tiene una aglicona triterpénica con esqueleto tipo oleanano, similar a la estructura **2**; sin embargo, con la hidrólisis en medio ácido de **3** se obtiene un artefacto denominado primulagenina (**4**). El objetivo de este trabajo es llevar a cabo la preparación de diferentes derivados semisintéticos de los triterpenos tipo oleanano **2** y **4**.

Es importante mencionar que ya se llevó a cabo la preparación de un número importante de derivados



Dentro de la medicina tradicional maya, la raíz de *Bonellia flammea* Ståhl & Källersjö (sin.

esterificados y que éstos han servido de materia prima para preparar derivados con diferentes grados de oxidación los cuales, a su vez, serán utilizados como materia prima para futuras reacciones donde la incorporación de diferentes heterociclos relacionados con actividad antimicrobiana en el anillo A de estos triterpenos será clave en la obtención de moléculas activas. Cada uno de los derivados semisintéticos será evaluado en cuanto a su actividad antituberculosa contra cepas MDR y XDR de *M. tuberculosis*, como parte de un estudio preliminar de estructura-actividad.

Metodología y resultados

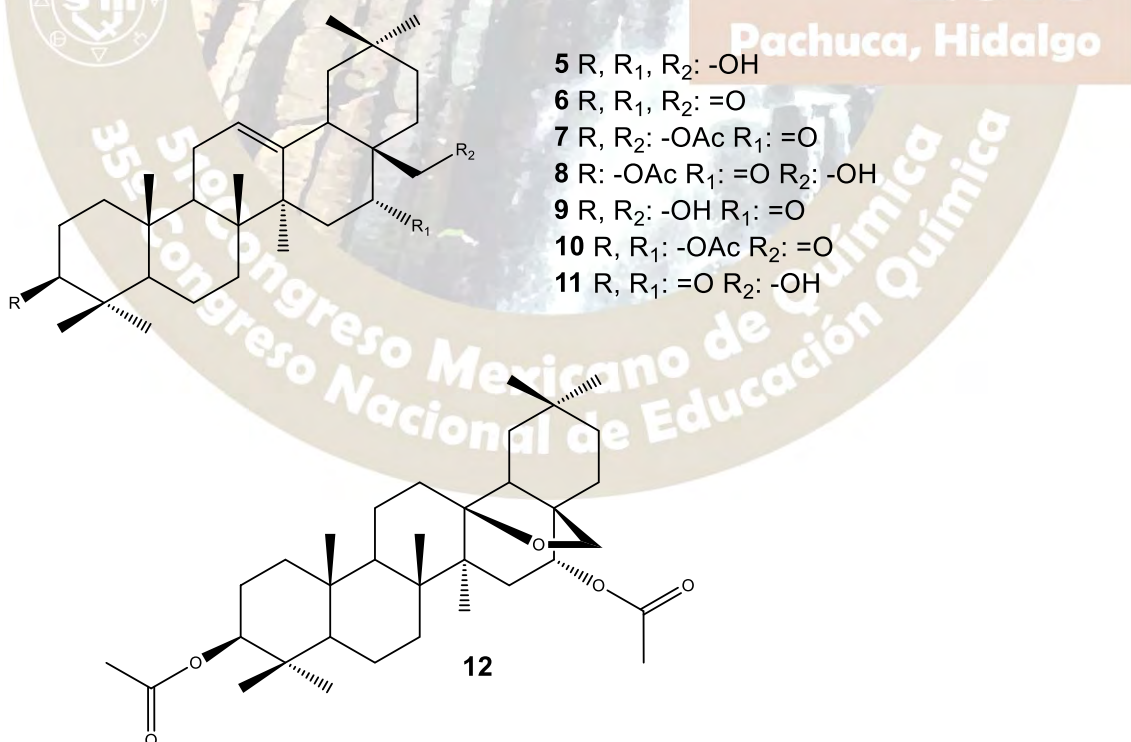
1768.7 g de raíz de *B. flammea* se extrajeron con metanol resultando en 256.1 g (14%) de extracto crudo. Una porción (102.1 g) fue sometida a una hidrólisis ácida con HCl a reflujo por 6 horas, obteniéndose 18.1 g (18%) de producto hidrolizado, el cual, después de purificarse por diferentes técnicas cromatográficas produjo 3.5 g (19%) de primulagenina (**4**).

A partir del triterpeno **4** y de diferentes derivados con acetatos como grupos protectores, y mediante reacciones de oxidación utilizando clorocromato de piridinio (PCC), se obtuvieron diferentes productos (**4-9**) que se muestran en el Esquema 1. La estructura de cada derivado se confirmó mediante la interpretación de sus datos de ¹H-RMN (Tabla 1).

Se llevó a cabo una acetólisis de **3** utilizando un exceso de Ac₂O a reflujo por 32 horas y se obtuvo el derivado 3,16-diacetato de protoprimulagenina (**12**).

Los derivados oxidados serán utilizados para preparar las correspondientes series de derivados con heterociclos fusionados al anillo A, mediante la síntesis de Gewald utilizando un nitrilo activado, S₈ y NaAlO₂ para incorporar un anillo de tiofeno; y mediante la síntesis de Hantzsch usando tiourea para obtener un anillo de tiazol (Scheich et al., 2010).

Los derivados alquilados se obtendrán mediante la síntesis de Williamson utilizando NaH y un halogenuro de alquilo con los triterpenos en cuestión.



Esquema 1. Derivados 5-12.

Tabla 1. Señales características (en ppm) de ¹H-RMN de los derivados 4-10

Derivado	Protones característicos		
5	H-3. 3.22 (dd, J = 11.10, 4.70 Hz, 1H)	H-16. 4.05 (t, J = 4.72 Hz, 1H)	H-28. 3.32 (bs, 2H)
6	H-2. 2.55 (ddd, J = 15.9, 11.2, 4.3 Hz, 1H), 2.37 (ddd, J = 15.9, 6.8, 3.7 Hz, 1H)	H-15. 2.71 (d, J = 15.8 Hz, 1H), 2.09 (d, J = 15.8 Hz, 1H)	H-28. 9.36 (s, 1 H)
7	H-3. 4.49 (dd, J = 9.0, 7.1 Hz, 1H)	H-15. 2.71 (d, J = 14.7 Hz, 1H), 1.88 (d, J = 14.6 Hz, 1H)	H-28. 4.45 (d, J = 11.4 Hz, 1H), 3.95 (d, J = 11.4 Hz, 1 H)
8	H-3. 4.49 (dd, J = 9.0, 3.4 Hz, 1H)	H-15. 2.52 (d, J = 15.5 Hz, 1H), 2.10 (d, J = 15.3 Hz, 1H)	H-28. 2.28 (m, 2H)
9	H-3. 3.22 (dd, J = 11.3, 4.7 Hz, 1H)	H-15. 2.55 (d, J = 15.5 Hz, 1H), 2.12 (d, J = 15.4 Hz, 1H)	H-28. 2.23 (m, 2H)
10	H-3. 4.45 (dd, J = 11.4, 4.9 Hz, 1H)	H-16. 5.46 (m, 1H)	H-28. 9.26 (s, 1 H)
11	H-2. 2.58 (ddd, J = 15.9, 6.9, 3.7 Hz, 1H), 2.42 (ddd, J = 15.9, 10.9, 4.2 Hz, 1H)	H-15. 2.60 (d, J = 14.8 Hz, 1H), 1.98 (d, J = 14.8 Hz, 1H)	H-28. 4.00 (dd, J = 11.7, 4.2 Hz, 1H), 3.45 (d, J = 11.0 Hz, 1 H)
12	H-3. 4.40 (dd, J = 9.6, 6.8 Hz, 1H)	H-16. 4.98 (t, J = 4.9 Hz, 1H)	H-28. 3.55 (d, J = 7.8 Hz, 1H), 3.15 (d, J = 7.9 Hz, 1 H)

¹H-RMN: Resonancia Magnética Nuclear de protón, s: singulete, d: doblete, t: triplete, dd: doble de dobles, bs: singulete ancho, J: constante de acoplamiento

Referencias

García-Sosa, K., Sánchez-Medina, A., Álvarez, S. L., Zacchino, S., Veitch, N. C., Simá-Polanco, P., Peña-Rodríguez, L. M. (2011). Antifungal activity of sakurasosaponin from the root extract of *Jacquinia flammea*. *Natural Product Research*, 25, 1185-1189.

Newman, D.J., & Cragg, G.M. (2012). Natural products as sources of new drugs over the 30 years from 1981 to 2010. *Journal of Natural Products*, 75, 311-335.

Rojas, R.; Caviedes, L.; Aponte, J. C.; Vaisberg A. J.; Lewis, W. H.; Lamas, G.; Sarasara, C.; Gilman, R. H.; Hammond, G. B. (2006). Aegicerin, the First Oleanane Triterpene with Wide-Ranging Antimycobacterial Activity, Isolated from *Clavija procera*. *Journal of Natural Products*, 69, 845-846.

Sánchez-Medina, A., Peña-Rodríguez, L.M., May-Pat, F., Karagianis, G., Waterman, P.G., Mallet, A.I., & Habtemariam, S. (2010). Sakurasosaponin, a cytotoxic saponin from *Jacquinia flammea*. *Natural Product Communications*, 5, 365-368.

Scheich, C.; Puetter, V.; Schade, M. (2010). Novel Small Molecule Inhibitors of MDR *Mycobacterium tuberculosis* by NMR Fragment Screening of Antigen 85C. *Journal of Medicinal Chemistry*, 53, 8362-8367.

ESTUDIO FITOQUÍMICO DEL EXTRACTO HEXÁNICO DE *ZANTHOXYLUM AFFINE*

Díter Augusto Miranda Sánchez, María de los Ángeles Ramírez Cisneros, María Yolanda Ríos

Centro de Investigaciones Químicas, IICBA, Universidad Autónoma del Estado de Morelos. Av. Universidad 1001 Col. Chamilpa, 62209 Cuernavaca Morelos, México.

diter.mirandas@uaem.edu.mx

Resumen

Se realizó el estudio del extracto hexánico de *Zanthoxylum affine* (29.436g) mediante cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas, calculando los índices de retención y estableciendo su contenido químico como monoterpenos, sesquiterpenos, lupenona, γ -sitosterol, α -tocoferol, ácidos grasos y poliprenoles. La purificación del extracto hexánico y posterior estudio por resonancia magnética nuclear permitió la caracterización de lupenona (37 mg), α -tocoferol (35mg) y γ -sitosterol (31 mg).

Introducción

La familia Rutaceae se encuentra constituida por cerca de 150 géneros y 1600 especies, muchas de las cuales han sido reportadas por su amplio uso en medicina folklórica como analgésico, antipirético, ansiolítico y antiinflamatorio, así como para el tratamiento de algunas enfermedades como malaria, reumatismo, úlceras digestivas, gastritis, resfriado, fiebre y diarrea [1]. *Zanthoxylum*, perteneciente a esta familia, es uno de los géneros con más variedad en el mundo, se calcula que existen alrededor de 200 especies [2]. Abarca arbustos y árboles caducifolios y de hoja perenne, nativos de regiones templadas y subtropicales del mundo, así mismo se ha reportado que este género biosintetiza diversos compuestos químicos como alcaloides, amidas, flavonoides, lignanos, esteroides y terpenos [3].

Zanthoxylum affine es un arbusto o árbol pequeño con espinas, de hasta 10 m de alto; ramas jóvenes de color rojizo que cambian a gris cuando maduran; hojas de 4 a 9 cm de longitud, de 2 a 4 cm de ancho; flores agrupadas en panículas [4]. No se ha realizado el estudio químico completo de esta especie, pero se han reportado los constituyentes de aceites esenciales y los alcaloides skimmianina y escopoletina [5].

Exposición

Varias especies del género *Zanthoxylum* han sido estudiadas química y biológicamente, encontrando que este género es fuente de metabolitos secundarios diversos (alcaloides, terpenos, lignanos y flavonoides) importantes biológicamente. Sin embargo, *Z. affine* no ha sido objeto de estudios fitoquímicos completos, por lo que es importante su análisis con el propósito de establecer su potencial ecológico.

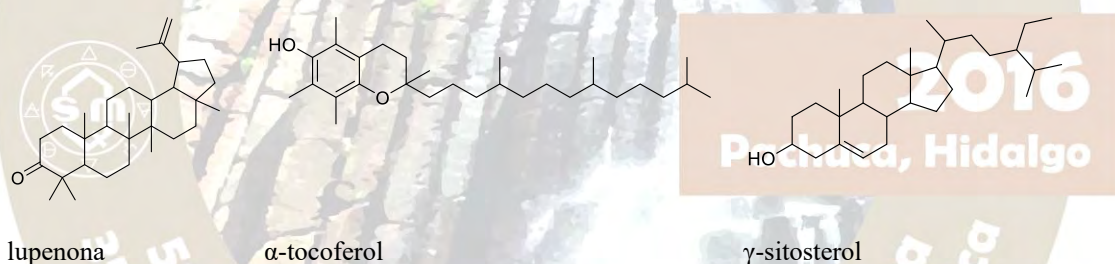
Discusión de resultados

La tabla 1 muestra la composición del extracto hexánico de *Zanthoxylum affine*, la cual fue establecida mediante cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas (CG-EM) y el cálculo de LRI, el cual fue comparado con la literatura y para algunos casos éste fue determinado por primera ocasión. El contenido químico revela la riqueza del extracto en compuestos de tipo terpeno, así como ácidos grasos. La presencia de γ -sitosterol y no α -sitosterol se pudo establecer por la diferencia que presentan en tiempo de retención y por tanto LRI.

Por otra parte, el extracto hexánico fue sometido a procesos cromatográficos (columna abierta o de mediana presión), permitiendo la purificación de los compuestos mayoritarios: lupenona, α -tocoferol y γ -sitosterol, cuya identidad fue establecida mediante el análisis de los datos espectroscópicos de resonancia magnética nuclear (^1H , ^{13}C , DEPT, COSY, HSQC, HMBC) así como la comparación con los datos obtenidos en la literatura, lo que es totalmente concordante con los resultados obtenidos del estudio de CG-EM.

	Componente	Abundancia
Monoterpenos	α -Pinenos	2.29%
	β -Pinenos	3.06%
	β -felandreno	0.60%
Sesquiterpenos	α -Copaeno	0.30%
	β -Cubebeno	0.05%
	Cariofileno (E)	12.93%
	α -humuleno	1.30%
	Cadina-1(6),4-dieno (cis)	10.92%
	Spathulenol	4.59%
	Epóxido de humuleno	0.63%
	Eudesma-4(15),7-dien-1 β -ol	2.46%
Triterpenos	Lupenona	11.21%
Vitamina	α -Tocoferol	14.07%
Esterol	γ -Sitosterol	2.07%

Tabla 1. Composición y abundancia de metabolitos secundarios del extracto hexánico de *Z. affine*.



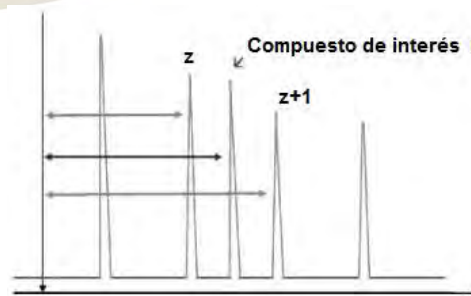
Materiales y Métodos

Mediante un proceso de maceración (3x72 h) se obtuvieron 29.36 g de extracto hexánico a partir de 2.25 Kg de las partes aéreas secas de *Zanthoxylum affine*. Este extracto fue sometido a un análisis de cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas, se calculó el LRI (Índice de retención lineal) de cada compuesto mediante la ecuación 1, utilizando un estándar de hidrocarburos lineales C7-C40 y estos fueron comparados con una base de datos [6].

$$LRI = \left[\frac{RT_i - RT_z}{RT_{(z+1)} - RT_z} + z \right] \cdot 100$$

RT = Índice de retención

Ecuación 1. Cálculo de LRI



Para la purificación de los extractos se utilizó sílica gel flash como fase estacionaria. El tamaño de la columna se determinó con base en la cantidad de muestra del extracto a purificar, y adsorbiendo sobre sílica gel flash 230 400 mesh.

Con el objetivo de llevar un seguimiento del proceso en columna se realizó cromatografía en capa fina utilizando como fase estacionaria cromatofolios comerciales de base de aluminio de 20x20 cm que soportan como fase estacionaria sílica gel 60F254. Para el revelado de las placas se utilizó una lámpara de luz ultravioleta modelo UVGL-25 (254-366 nm) y sulfato sérico amoniacal $[(\text{NH}_4)_4\text{Ce}(\text{SO}_4)_4]$ al 1% en ácido sulfúrico (H_2SO_4) 2N.

Para la obtención de los datos espectroscópicos (^1H , ^{13}C , DEPT, HSQC, HMBC, COSY y TOCSY) se utilizaron los equipos de resonancia magnética nuclear Varian-Mercury (200 y 400 MHz) y Bruker Avance (500MHz) utilizando CDCl_3 como disolvente.

Conclusiones

Del extracto hexánico de *Zanthoxylum affine* se logró la identificación de compuestos de tipo monoterpeno, sesquiterpeno y triterpeno así como ácidos grasos y poliprenoles. De igual manera se logró el aislamiento y la purificación de lupenona, α -tocoferol y γ -sitosterol siendo esta la primera vez que se reportan de las partes aéreas de esta especie.

Agradecimientos

Este trabajo fue financiado por el proyecto CONACyT 241044.

Bibliografía

1. Coy, C. A.; Suarez, L. E. C. Metabolitos Secundarios Aislados de los géneros *Raputia* y *Esenbeckia* (Rutaceae). *Sci. Tech.* **2007**, *XIII*, 337–338.
2. Puga-Jiménez, A. L.; Andrés-Hernández, A. R.; Carrillo-Ruiz, H.; Espinosa, D.; Rivas-Arancibia, S. P. Patrones de distribución del género *Zanthoxylum* L. (Rutaceae) en México. *Rev. Mex. Biodivers.* **2013**, *84*, 1179–1188.
3. Medhi K, D. M. and B. B. The Genus *Zanthoxylum* - A Stockpile of Biological and Ethnomedicinal Properties. *Open Acces Sci. Reports* **2013**, *2*, 2–8.
4. Monroy-Ortíz, C.; España, P. C. *Plantas Medicinales Utilizadas en el Estado de Morelos*; 1st ed.; México, 2000.
5. Brenner, R. C.; Francisco, S. A lkaloids of some mexican zanthoxylum. *Phytochemistry* **1980**, *19*, 935–939.
6. Adams, R. P. *Identification of Essential Oil Components by Gas Chromatography/Mass Spectrometry*; 4th ed.; Allured Business Media: Carol Stream, 2009.

ESTUDIO FITOQUÍMICO DE *ZANTHOXYLUM SPP*

Daniela Patrón González, Víctor Gómez Calvario, María Yolanda Rios

Centro de Investigaciones Químicas Universidad Autónoma del Estado de Morelos Av. Universidad 1001
Col. Chamilpa 62209 Cuernavaca, Morelos, México.

daniela.patrongon@uaem.edu.mx

Resumen

Zanthoxylum spp tiene gran importancia etnofarmacológica por su uso tradicional en el tratamiento de cáncer y gastritis en Carácuaro, Michoacán. Su análisis se llevó a cabo mediante técnicas cromatográficas, espectroscópicas y espectrométricas (RMN de 1D y 2D y CG-EM). A través de CG-EM se estableció que el extracto de CH_2Cl_2 contiene quince compuestos entre los que destacan pterocarpanos, auronas y triterpenos. Se han purificado y caracterizado pterocarpanos como variabilina y medicarpina, e isoflavonoides, entre otros. Este trabajo fue financiado con apoyo del CONACyT (Proyecto de Ciencia Básica 2014, 241044).

Introducción

Las plantas medicinales se han utilizado para el cuidado de la salud a lo largo de la historia de la humanidad. Actualmente siguen siendo de vital importancia para la obtención de diversos compuestos que se emplean en el tratamiento contra una amplia gama de enfermedades alrededor del mundo.¹ El género *Zanthoxylum* (Familia Rutaceae) incluye alrededor de 250 especies medicinales. Este género tiene gran relevancia ya que su corteza, hojas y raíces se utilizan en numerosas preparaciones medicinales para aliviar el dolor de estómago y de muelas, enfermedades venéreas, pulmonares y de la piel, así como reumatismo y cáncer, entre otros padecimientos.^{2,3} En particular, la comunidad de Carácuaro Michoacán, utiliza esta planta de manera tradicional para el tratamiento de cáncer y gastritis.

De acuerdo con la literatura, los principales compuestos aislados en este género han sido alcaloides, lignanos, cumarinas, flavonoides y terpenos.⁴ De su estudio químico se conoce que la gran diversidad química que contiene el género *Zanthoxylum* le confiere una gran importancia para la búsqueda de nuevos compuestos bioactivos. Con base en lo anterior, el presente trabajo tiene como objetivo identificar los compuestos responsables de la actividad anticancerígena de *Zanthoxylum spp*. Una vez identificados los compuestos, será posible diseñar nuevas estrategias que conlleven a su obtención en cantidad suficiente para la realización de estudios *in vivo* a fin de determinar dicha actividad.

Resultados y Discusión

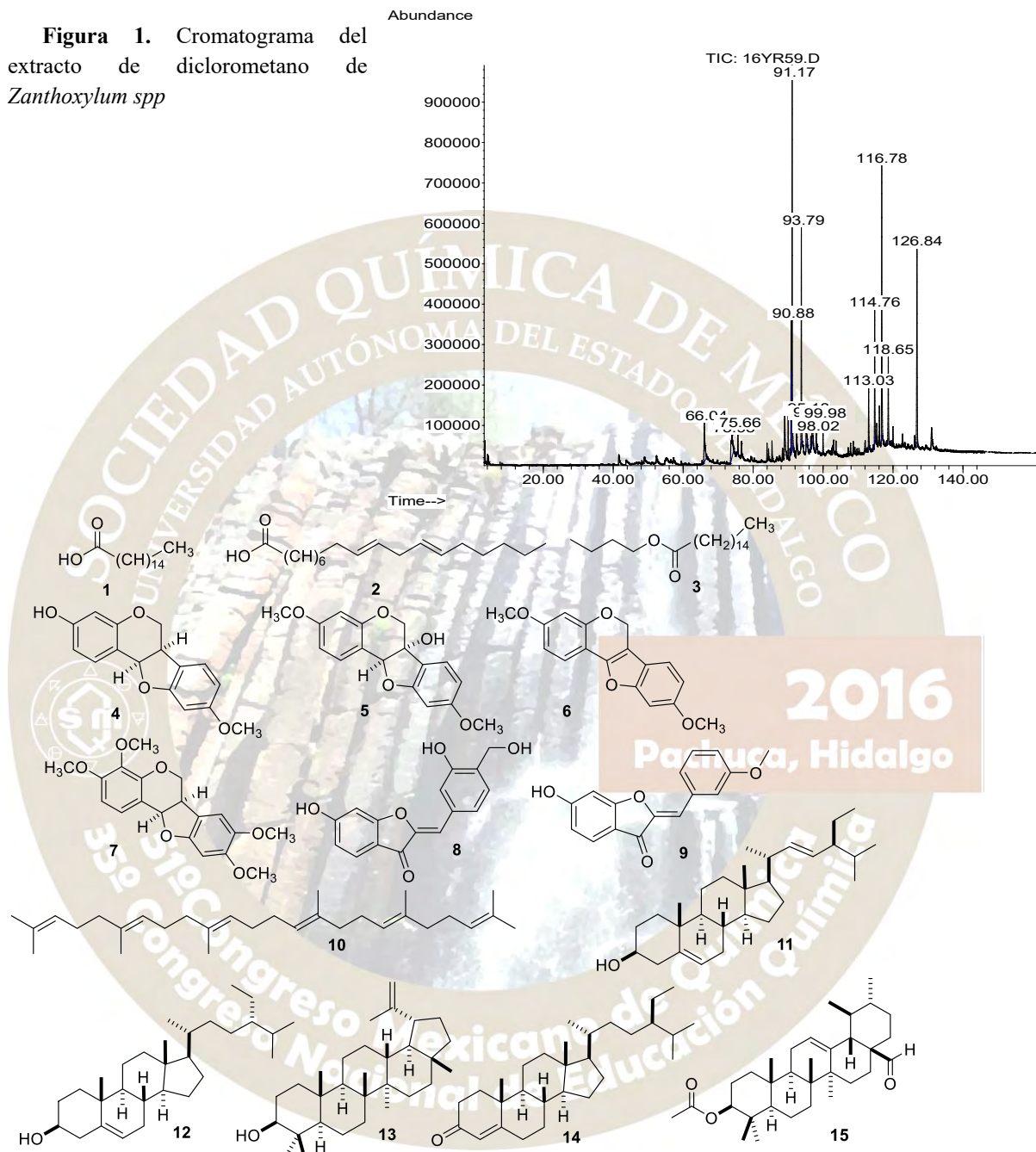
En primera instancia, se realizó el estudio de la composición química de los compuestos volatilizables del extracto de diclorometano *Zanthoxylum spp* a través de la técnica de cromatografía de gases acoplado a un espectrómetro de masas (CG-EM). Se identificaron quince compuestos, de los cuales el 10.4 % son ácidos grasos (**1**, **2** y **3**), 41.4% son estructuras de tipo pterocarpano (**4**, **5**, **6** y **7**), 43.2% son triterpenos (**10-15**), y finalmente el 4.7% son compuestos de tipo aurona **8** y **9** (tabla 1, esquema 1). La identificación de estos compuestos se llevó a cabo por el análisis de sus patrones de fragmentación, así como de sus índices de retención (*I*). Cabe mencionar que el cálculo del índice de retención tiene una gran importancia, ya que permite transformar los valores de los tiempos de retención de un cronograma de CG-EM a valores estandarizados que pueden ser comparados con aquellos reportados en la literatura dando mayor certeza a la predicción. El análisis de CG-EM se realizó a manera de preludeo al estudio químico tradicional.

Tabla 1. Compuestos identificados por CG-EM

No	I	I	Compuestos	%
		*		
Ácidos grasos				
1	1969	1959	Ácido hexadecanóico	4.5
2	2143	2141	(Z,Z)-9,12-Ácido octadecadienóico	4.9
3	2182	2188	Ester butílico de ácido hexadecanóico	0.9
Pterocarpanos				
4	2561	---	Medicarpina	8.5
5	2569	---	Variabilina	10.0
6	2640	---	Dehidrovariabilina	21.9
7	2759	---	DP1	1.0
8	2679	---	DA1	2.2
9	2726	---	DA2	2.5
Triterpenos				
10	2816	2816	Escualeno	1.0
11	3223	---	Estigmasta-5,22-en-3-ol	3.3
12	3281	---	γ -Sitosterol	6.5
13	3350	---	Lupeol	14.5
14	3413	3435	Estigmasta-4-en-3-ona	4.8
15	3630	---	3-(acetiloxi)-(3 β)-Urs-12-en-28-al	13.1
Total				99.6

2016
Pachuca, Hidalgo

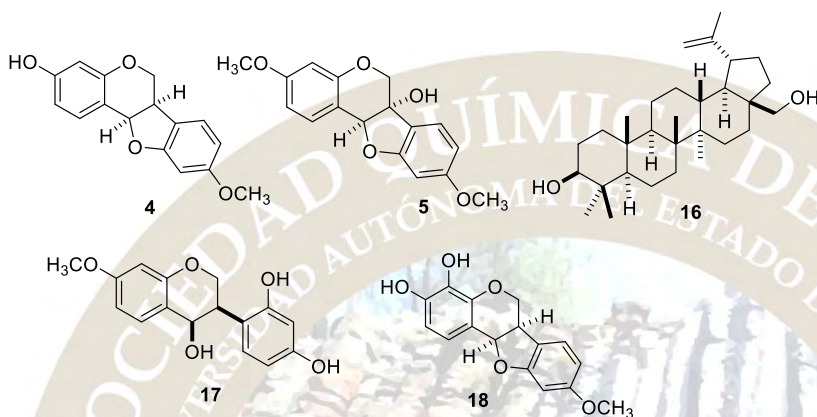
Índice de retención experimental (*I*) y reportado (*I**)



Esquema 1. Compuestos identificados por CG-EM.

En el estudio químico tradicional se han aislado cinco compuestos del extracto de CH_2Cl_2 . Después de un análisis riguroso mediante diversas técnicas espectroscópicas y espectrométricas (RMN de 1D y 2D, ^1H , ^{13}C , HSQC, HMBC, Y COSY, CG-EM) y la comparación de la información obtenida con los datos reportados en la literatura, tres de estos compuestos fueron identificados como medicarpina (**4**), variabilina (**5**), y betulina (**16**). Los dos compuestos restantes no cuentan con datos espectroscópicos reportados, por

lo que en el presente trabajo, el análisis de los datos obtenidos de los experimentos antes mencionados permitió proponer las estructuras correspondientes al isoflavonoide **17** y al pterocarpano **18**. (esquema 2). Cabe destacar que los pterocarpanos aislados **4** y **5** ya habían sido identificados previamente en nuestro estudio de CG-EM, sin embargo, estos no cuentan con índice de retención reportado en la literatura. De tal manera que esta es la primera vez que se determinan sus índices de retención a partir de una muestra genuina.



Esquema 2. Compuestos aislados del estudio químico tradicional.

Un dato relevante del estudio químico de *Zanthoxylum spp* es que no existen precedentes de aislamiento pterocarpanos para este género, por el que el presente estudio arroja nuevos aportes en cuanto a su diversidad química. Además, la gran abundancia de los pterocarpanos **4**, **5** y **6**, así como de los triterpenos **13** y **15** sugiere que, ya sea de manera individual, o la sinergia de estos compuestos podrían ser los responsables de la actividad anticancerígena de *Zanthoxylum spp*.

Materiales y métodos

Obtención de los extractos de diclorometano.

Se trabajó con el tallo de la planta de *Zanthoxylum spp*, mismo que se trituró en trozos pequeños, colocando 4 Kg en un recipiente de vidrio al que se agregaron 16 litros de diclorometano. Este material se maceró por 48 horas bajo condiciones de luz natural, y posteriormente el disolvente fue removido en un rotaevaporador. Este procedimiento se realizó por triplicado, obteniéndose 15g de extracto.

Determinación de la composición química mediante CG-EM.

Para este análisis se utilizó un estándar de *n*-alcanos C₇-C₄₀. Se determinó el índice de retención a través del método de *Van den Dool and Kratz* y se compararon los patrones de fragmentación de los picos desconocidos con diversas bases de datos. La abundancia de cada pico se determinó por el cálculo del área bajo la curva.

Purificación del extracto de diclorometano de Zanthoxylum spp.

El extracto de diclorometano fue sometido a cromatografía en columna abierta, colocando 15 g del mismo sobre una columna de gel de sílice tipo *flash* como fase estacionaria (5 cm de diámetro). Se utilizaron diferentes gradientes de polaridad de hexano/acetato de etilo como fase móvil. Las fracciones fueron

monitoreadas por cromatografía en capa fina (CCF), las cuales fueron observadas en luz ultra violeta (UV) y posteriormente reveladas con sulfato sérico amoniacal al 1% en ácido sulfúrico 2N. Se realizaron reuniones de acuerdo a la similitud en sus componentes y proporción de las fracciones para realizar diversas recomatografías, ya sea en columna abierta o en capa fina hasta la obtención de compuestos puros.

Conclusión

El extracto de diclorometano de los tallos de *Zanthoxylum spp* es rico en los pterocarpanos **4**, **5** y **6**, y contiene a los triterpenos **13** y **15** en cantidades apreciables. Este es el primer estudio en el que se obtienen compuestos de tipo pterocarpano e isoflavoinoide en una especie del genero *Zanthoxylum*. La presencia de estos compuestos puede explicarse por el hecho de que otras especies de este género biosintetizan flavonoides, los cuales pueden isomerizarse para generar isoflavonoides, precursores de pterocarpanos.

Referencias

1. Iwu, M.M. 1993. Handbook of African medicinal plants. CRC Press, Florida. p. 257. Krane, B. D., Fagbule, M. O., Shamma, M. (1984). The Benzophenanthridine Alkaloids. *Journal of Natural Products*, 47, 1-43
2. Ngassoum, M. B., Essia-Ngang, J. J., Tatsadjieu, L. N., Jirovetz, L., Buchbauer, G., Adjoudji, O. (2003). Antimicrobial study of essential oils of *Ocimum gratissimum* leaves and *Zanthoxylum xanthoxyloides* fruits from Cameroon. *Fitoterapia*, 74, 284-287.
3. Oliver-Bever B (1982). Medicinal plants in tropical West Africa, plants acting on cardiovascular system. *J. Ethnopharmacol.*, 5, 1-72.
4. Patiño, O. J., Cuca, L. E. (2010). Isoquinoline Alkaloids of *Zanthoxylum quinduense* (Rutaceae). *Biochemical Systematic and Ecology*, 38, 853-856.

Agradecimientos

Este trabajo fue financiado con apoyo del CONACyT (Proyecto de Ciencia Básica 2014, 241044).

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE QUITOSANO A PARTIR DE *PENAEUS SETIFERUS* MEDIANTE HIDRÓLISIS ALCALINA.

Jesús Roberto Figueroa Oficial, Julio C. Hernández Jáuregui, J. Carlos Temich Escribano, J. César Castro Hernández, Fabián de los Santos Ramos, **Ana Nelly Bautista-Flores**, Pedro Alberto Garrido Hernández.

Química Industrial, Universidad Tecnológica del Sureste de Veracruz, Av. Universidad Tecnológica Lote Grande Núm. 1. S/C, 96360, Nanchital de Lázaro Cárdenas del Río., Veracruz, México.
ana.bautista.flores@gmail.com

Resumen

Bajo las condiciones experimentales empleadas en este trabajo se logró sintetizar quitosano a partir de los exoesqueletos de *Penaeus setiferus* mediante hidrólisis alcalina. La metodología propuesta se llevó a cabo en tres etapas y permitió la disminución de reactivos y se acortaron los tiempos de reacción, además se le dio un valor agregado a la materia prima. El quitosano sintetizado fue caracterizado por diferentes métodos analíticos, y los valores obtenidos concuerdan con los reportados por otros autores y con el quitosano comercial empleado como referencia en cada ensayo realizado.

I. Introducción.

En la literatura se encuentran reportadas varias rutas de síntesis de quitosano mediante hidrólisis alcalina^{1,2,5}, llevada a cabo en cuatro etapas; despigmentación, descalcificación, desacetilación y síntesis de quitosano. En el presente trabajo se propone una metodología que consta de tres etapas, permitiendo así disminuir el consumo de reactivos y acortar los tiempos de reacción. Además, se propuso sintetizar quitosano empleando como materia prima cáscaras de camarón *Penaeus setiferus* (especie de la región sureste del estado de Veracruz) para darle un valor agregado.

II. Materiales y Métodos.

a) Hidrólisis alcalina

Los exoesqueletos de camarón, molidos y tamizados, fueron descalcificados con HCl 1 mol/l durante 3 horas a temperatura ambiente y agitación constante (relación masa/volumen 1:10). Después, se filtró en un embudo Buchner, y el precipitado se lavó con agua destilada hasta alcanzar la neutralidad del medio, finalmente se secó a 50 °C por 3 horas. Posteriormente se llevó a cabo en un solo paso la desproteización y desacetilación con NaOH al 50%, a 130 °C y agitación constante durante 3 horas de reflujo. El quitosano obtenido se lavó con agua destilada caliente a 50 °C hasta lograr la eliminación del exceso de base, por último se secó a 50 °C durante 3 horas.

b) Caracterización del quitosano

Determinación del grado de desacetilación (GDA). Se utilizó un Spectrum One FT-IR Spectrometer (Perkin Elmer). Se obtuvo el espectro de IR del quitosano en la región de 400-4000 cm⁻¹, para la determinación del porcentaje de grado de desacetilación, el cálculo se hizo a partir de las dos líneas base del espectro de infrarrojo, con base al método propuesto por Sabnis and Block⁹ (Ecuación E.1).

$$GDA = 97.67 - \left[26.486 * \frac{A_{1655}}{A_{3450}} \right] \dots E.1$$

Donde A1655 y A3450 son las absorbancias del pico correspondiente a la banda amida I y de la banda tomada del grupo funcional -OH como referencia correspondiente.

Determinación del grado de acetilación (GA). Se empleó la metodología de Guinesi⁴ para ello se utilizó un Calorímetro Diferencial de Barrido (DSC-Perkin Elmer). Para el cálculo de grado de acetilación se obtuvo la entalpía del quitosano a la temperatura de descomposición (Ecuación E.2) en el rangos de

temperatura entre 40 y 360 °C, con un flujo de nitrógeno de 20 ml/min. Donde y es la entalpía del quitosano en el intervalo de temperatura 260-330 °C.

$$y = 257.98 - [3.25 * GA] \dots E. 2$$

Determinación del contenido de cenizas y porcentaje de humedad. Se utilizó el método gravimétrico reportado por Paz⁵ para el contenido de cenizas, para ello se incinero 2 g de quitosano en la mufla a 750–800 °C durante 6 horas, el enfriamiento se realizó en un desecador y se realizó el cálculo hasta que se alcanzó el peso constante. Mientras para el porcentaje de humedad, se pesó 2 g de quitosano en un crisol colocándolos en una estufa a 105°C hasta alcanzar el peso constante.

Determinación de la solubilidad en solventes polares. Con base a la metodología de Baltodano⁷ a 100 mg de muestra se le añadió 5 ml de solvente o mezcla de estos (agua, etanol, ácido acético glacial o ácido clorhídrico), se agitó, se dejó en reposo por 24 horas y se observaron los resultados.

Determinación del porcentaje de material insoluble en ácido acético. En 300 ml de ácido acético al 2 % se añadió 2g de quitosano, se agitó por 1 hora a temperatura ambiente, después se filtró y secó a 105 °C. Se determinó la masa de material insoluble por diferencia de pesos, acorde a lo reportado por Sánchez⁸.

II. Resultados y Discusión.

Tabla 1. Caracterización del quitosano obtenido

Parámetro	<i>Penaeus setiferus</i>	Quitosano comercial	Referencia
GDA	75.37 ± 0.82%	81.90 ± 0.565	60-95% ³
GA	25.26 ± 0.36%	18.08 ± 0.87%	5-40% ^{3,4}
% Humedad	12.99 ± 0.18%	10.00 ± 0.47%	5-14% ⁵
% Cenizas	0.81 ± 0.13%	0.78 ± 0.11%	0.4-0.9% ^{5,6}
Solubilidad	HCl, CH ₃ COOH	HCl, CH ₃ COOH	HCl, CH ₃ COOH ⁷
% Material insoluble	0.53 ± 0.17%	0.60 ± 0.13%	0.3-1.1% ⁸
Temperatura de eliminación de agua	95.88 ± 0.59°C	95.87 ± 0.56°C	60-100°C
Temperatura de descomposición (Td)	306.78 ± 2.85°C	320 ± 1.48°C	285-340°C

A partir de las condiciones experimentales de la hidrólisis alcalina empleada, se obtuvo un rendimiento del 25 ± 1.7 % de quitosano, mejorando los resultados reportados por otros autores del orden de 19%¹ y 20%². A partir del espectro de IR del quitosano sintetizado se tomaron los valores de absorbancia de las bandas de amida I (1646 cm⁻¹) y del grupo –OH (3361 cm⁻¹) para realizar el cálculo del grado de desacetilación (GDA)³. Como se muestra en la tabla 1 el GDA fue de 75.37% ± 0.82%, el cual se encuentra dentro del parámetro de referencia, así como el grado de acetilación (GA)^{3,4} que fue de 25.26 % ± 0.36 %. Para este cálculo se empleó el valor de entalpía de 175.88 J/g. En relación al porcentaje de humedad, el porcentaje de cenizas y la solubilidad del quitosano obtenido se encuentran dentro de los valores de referencia acorde a lo reportado en la tabla 1. Por otra parte, considerando que el material insoluble es el material inorgánico que no fue disuelto en ácido acético y el contenido de cenizas es el residuo de material inorgánico que queda después de quemar la materia orgánica, los valores obtenidos en ambos casos se correlacionan (tabla1). A partir del análisis de DSC se obtuvo la temperatura de eliminación de agua y la temperatura de descomposición de la cadena del quitosano. La temperatura de

transición vítrea (Tg) que se encuentra en la mayoría de los polímeros, no se presenta en el quitosano debido a que se enmascara por la cantidad de agua que se encuentra en los grupos hidroxilos libres de las cadenas,

grupos aminos y en el final de la cadena polimérica por un grupo hidroxilo o carbonilo¹⁰. Finalmente, todos los parámetros del quitosano comercial se encontraron dentro de los valores de referencia.

IV. Conclusión.

Bajo las condiciones experimentales propuestas en este trabajo se logró sintetizar quitosano a partir de los exoesqueletos de *Penaeus setiferus* mediante hidrólisis alcalina. Con la metodología propuesta se observó una reducción en las etapas de la síntesis al realizar en un mismo paso la despigmentación y desproteización que se reflejó en la disminución del consumo de reactivos y tiempo de reacción.

Los valores obtenidos en los análisis fisicoquímicos que se realizaron al quitosano como son; la determinación del grado de desacetilación (GDA), grado de acetilación (GA), análisis de infrarrojo, porcentaje de humedad, contenido de cenizas, ensayos de solubilidad en solventes, porcentaje del material insoluble y el análisis térmico por Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC), concuerdan con los resultados reportados por otros autores, así como el quitosano comercial empleado como referencia en todos los estudios.

Se aportó un valor agregado a las cáscaras del camarón *Penaeus setiferus* al emplearse como materia prima en la síntesis de Quitosano.

V. Bibliografía

1. Jesús Roberto Figueroa Oficial, Oscar Alfonseca Ayala, José Alejandro Villatoro González, Lucero Domínguez Méndez, Pedro Alberto Garrido Hernández, Ana Nelly Bautista-Flores, "Síntesis de quitosano a partir de residuos de *Penaeus setiferus*, *Callinectes similis* y *Rangia flexuosa*, *Boletín de la Sociedad Química de México*, Vol. 7 Agosto-Septiembre, 232 (2013).
2. Rocha-Pino, Z., Shirai K., Arias, L., Efecto de la calidad del agua y tamaño de partícula en la producción de quitosano a partir de β -quitina extraída de desperdicios de calamar gigante (*Dosidicus gigas*), *Revista Mexicana de Ingeniería Química* Vol. 7, No. 3, 299-307, (2008).
3. García, N., Análisis de la adsorción como método de pulimento en el tratamiento de aguas residuales, *Quivera*, 14(1), 109-129, (2012)
4. Guinesi, L. S., The use of DSC curves to determine the acetylation degree of chitin/chitosan samples. *Thermochimica Acta* 444, 128-133, (2006).
5. Paz, N., Fernández, M., Darío, L. O., Optimización del proceso de obtención de quitosano derivada de la quitina de langosta., *Revista Iberoamericana de Polímeros*, Vol. 13 (3), (2012).
6. Luna, E. Y. C., *Obtención de quitosano a partir de quitina para su empleo en conservación de frutillas y moras*, Tesis de Ingeniería, Universidad de Quito, Ecuador, (2012).
7. Baltodano, L., C., T., Obtención, Caracterización y Diseño De Una Forma Farmacéutica Semisólida (Ungüento) A Base De Quitosano Con Efecto Cicatrizante. *Eciperu*, Volumen 6(2), (2009).
8. Sánchez, A., B., *Caracterización Y Utilización De Hidrogeles De Quitosano Obtenidos A Partir De Camarón Langostino (Pleuroncodes Planipes) Para El Crecimiento De Fibroblastos Humanos*, Tesis de Ingeniería, Instituto Tecnológico de Costa Rica, Cartago, Costa Rica, (2006).
9. Sabnis, S., Block, L. H., Improved infrared spectroscopic method for analysis of degree of N-acetylation of chitosan. *Polym Bull.*, 39, 67-71, (1997).
10. Abdus, S., Richard, V., Pawlak, J., J., Cross-Linked Hemicellulose Citrate Chitosan Aerogel Foams. *Carbohydrate Polymers*, Volume 84 (4), (2011).

ACTIVIDAD LARVICIDA DE EXTRACTOS DE *ZANTHOXYLUM CLAVA-HERCULIS* CONTRA *Aedes Aegypti* (MOSQUITO VECTOR DEL DENGUE)

Benito Reyes-Trejo^{1*}, Enrique Guizar Nolasco², Holber Zuleta-Prada¹, Judith De La Cruz Marcial¹, Diana Guerra-Ramírez¹, Lino Reyes-Trejo³, Hussein Sánchez-Arroyo⁴.

¹Laboratorio de Productos Naturales, Área de Química, Departamento de Preparatoria Agrícola, Universidad Autónoma Chapingo. Km 38.5 Carretera México-Texcoco. 56230, Texcoco, Edo. de México, México. Tel. 01 (55) 5133-1108 Ext 5760.

²División de Ciencias Forestales, Universidad Autónoma Chapingo.

³Departamento de Química Orgánica, Facultad de Química, UNAM, Ciudad Universitaria, Delegación Coyoacán. 04510, D.F. México.

⁴Colegio de Postgraduados, Campus Montecillo, Instituto de Fitosanidad. Km 36.5 Carretera México- Texcoco. 56230, Montecillo, Texcoco, Edo. de México, México.

*Autor principal (benijovi@yahoo.com.mx).

Resumen

Se evaluó la actividad insecticida mediante un ensayo biodirigido de los extractos de *Zanthoxylum clava-herculis* en larvas de *Aedes aegypti* L. Se calculó su concentración letal CL₅₀ de los extractos y sus fracciones obtenidas a las 24 y 48 h, de interacción, usando las concentraciones 1000, 500, 100, 50, 25, 10 y 5 µg mL⁻¹. Solo los extractos de hexano y de cloruro de metileno (CH₂Cl₂) de corteza presentaron actividad con una CL₅₀ de 9.68, 7.94 µg mL⁻¹. El extracto de CH₂Cl₂ fue analizado por cromatografía en columna, del que se aisló e identificó α-sanshool, con actividad larvicida.

Introducción

Aedes aegypti (Linnaeus) es una especie de mosquito originario del norte de África. Tiene una distribución mundial y una adaptación amplia¹. Es vector de la fiebre amarilla, el dengue y de otros arbovirus. Hasta la fecha no se conoce una vacuna disponible para evitar dichas enfermedades y la única manera para evitar epidemias y muertes, se basa en las estrategias de control del insecto mediante el uso de insecticidas, enemigos naturales y eliminación de criaderos². Las estimaciones mundiales actuales indican que cada año pueden producirse entre cincuenta y cien millones de infecciones por el virus del dengue³. De acuerdo con la Organización Mundial de la Salud, dos quintas partes de la población mundial vive en riesgo de ser infectada por dengue y más de 100 países han sido afectados por epidemias de dengue. La OMS estima que anualmente ocurren más de 500,000 casos hospitalizados y alrededor de 20,000 defunciones, el 95% de los casos son niños. En México, según datos de la Dirección General Epidemiológica, en los últimos siete años se han registrado 291 305 casos y alrededor de 500 defunciones por este virus. La Organización Panamericana de la Salud (OPS) recomienda que para el control de *A. aegypti* se realicen acciones de manejo ambiental, control biológico y el control químico⁴. El control químico ha sido el más utilizado, sin embargo, el uso inadecuado de insecticidas ha conducido a la aparición de poblaciones resistentes. Y esta resistencia se ha detectado a todas las clases de insecticidas, lo que beneficia, directamente el resurgimiento de las enfermedades⁵. Una alternativa para el control de *A. aegypti* es el uso de extractos vegetales, debido a la diversidad de metabolitos que muestran diversas bioactividades. Por éste motivo y con el propósito de incorporar un recurso alternativo para el control del mosquito *A. aegypti*, dentro de un manejo racional y sustentable de nuestro ambiente, la presente investigación tiene como objetivo evaluar la toxicidad de extractos de *Zanthoxylum clava-herculis* en larvas de *Aedes aegypti* L. (Diptera: Culicidae), para contribuir a evitar la proliferación del principal vector del virus del dengue, con la expectativa de aislar el o los metabolitos secundarios con esta actividad biológica.

Discusión de resultados

Evaluación de extractos

Los extractos orgánicos de *Zanthoxylum clava-herculis* que presentaron la mayor actividad larvicida fueron el de hexano y cloruro de metileno de corteza y hoja. Sin embargo la mejor respuesta se obtuvo a las 24

horas con el extracto de corteza, obtenido con el disolvente cloruro de metileno con una CL_{50} de $7.94 \mu\text{g mL}^{-1}$ como se observa en la tabla 1, El ingrediente activo presente en este extracto resultó ser tan poderoso porque actúa de manera rápida sobre las larvas, pues con el extracto más activo corresponde al de cloruro de metileno procedente de la corteza a una concentración de $500 \mu\text{g mL}^{-1}$, a los 20 minutos el 70% de las larvas pierden movilidad y a las 17 horas ya el 100% están muertas. En estudios previos de evaluación de la actividad larvicida sobre el bioensayo de *Aedes aegypti*, plantas del género *Zanthoxylum* desarrollaron actividad biológica considerable, por ejemplo, el aceite esencial de *Z. articulatum*⁶ presentó una CL_{50} de $77.62 \mu\text{g mL}^{-1}$, mientras que de *Z. armatum*⁷ se reportó una CL_{50} de $54 \mu\text{g mL}^{-1}$. Sin embargo *Z. chiloperone* var. *angustifolium* no mostró actividad larvicida⁸. En este estudio, se demuestra que *Z. clava-herculis* desarrolló mayor actividad larvicida que los descritos para los congéneres de esta familia botánica. La fracción 7:3 obtenida de la cromatografía en columna desarrolló la mayor actividad larvicida de CL_{50} de $11.06 \mu\text{g mL}^{-1}$. Esta fracción fue sometida a un análisis de Resonancia Magnética Nuclear de ^1H (RMN de ^1H) cuyo resultado permitió observar un producto natural que rápidamente descompuso por la presencia de enlaces dobles conjugados, por tal motivo este mismo compuesto fue comparado y detectado en un segundo extracto preparado de la corteza de *Z. clava-herculis* por cromatografía en capa delgada. Por esta razón, este nuevo extracto fue analizado cromatográficamente, por aplicación a una placa preparativa de 20 x 20 cm y eluyendo con una mezcla de disolventes de hexano/acetona 4:1 (v/v), la elución se repitió tres veces y al término de esta operación, se marcaron las bandas observadas bajo una lámpara de luz ultravioleta, se rasparon y extrajeron con cloruro de metileno, se secó el disolvente con sulfato de sodio anhidro y se analizó por RMN de ^1H y ^{13}C a 400 MHz y 100 MHz, respectivamente.

Estructura molecular del compuesto de mayor actividad larvicida

Una de las sustancias más abundantes obtenidas de la placa preparativa, fue analizada por espectroscopia de infrarrojo en CHCl_3 observándose bandas intensas en 3448, 2872, 1674, 1638, 1518, 994 y 970 cm^{-1} , mismas que caracterizan a los grupos N-H, C=O y C=C de una amida conteniendo dobles enlaces. En su espectro de RMN de ^1H , la presencia de una serie de señales entre la zona de 5 a 7 ppm, que integran para ocho hidrógenos y son típicas de hidrógenos de alqueno (vinílicos), y entonces se puede deducir que esta sustancia contiene al menos cuatro enlaces dobles C=C. Además en 5.41 ppm se observa una señal pequeña y ancha que se asigna a un hidrógeno de tipo N-H de amida, esta suposición se fundamenta en lo informado para el tipo de metabolitos de plantas del género *Zanthoxylum*, por ejemplo, en otro estudio de *Zanthoxylum clava-herculis*, se ha reportado la presencia de *N*-Isobutil 2,8-dodecadienamida (Herculina) y espilantol del género *Spilanthes*. Por otro lado, la presencia de un grupo *N*-isobutilo en esta sustancia, se corroboró por la observación de una señal doble que integra para seis hidrógenos para dos grupos metilo, al comparar sus espectros de RMN de ^{13}C y DEPT con los datos publicados⁹, ésta sustancia con actividad larvicida se identificó como *N*-isobutil 2*E*, 6*Z*, 8*E*, 10*E*-dodecatetraenamida (α -sansool).

Tabla 1. Actividad larvicida de extractos de hexano, cloruro de metileno (CH_2Cl_2) y metanol (MeOH) de la corteza de *Z. clava-herculis* en larvas de *A. aegypti*

Extractos	Tiempo de exposición (horas)	Concentraciones evaluadas en $\mu\text{g mL}^{-1}$							* CL_{50} ($\mu\text{g mL}^{-1}$)
		5	10	25	50	100	500	1000	
		Porcentaje de mortalidad de larvas							
Hexano	24	0	76.5	85	96.5	100	100	100	9.68 (7.36-12.55)
	48	5	93.5	95	100	100	100	100	8.43 (6.08-8.95)
CH_2Cl_2	24	0	90	96.5	100	100	100	100	7.94 (6.41-9.30)
	48	0	91.5	96.5	100	100	100	100	7.85 (6.35-9.20)
MeOH	24	0	0	0	3	10	11.5	21.5	6350 (1482-144795976)
	48	0	0	0	0	10	11.5	21.5	6350 (1482-144795976)

*Concentración letal con límites de confianza al 95%

Materiales y métodos

Material vegetal

La planta seca y molida, consistente en corteza, hojas y frutos de *Zanthoxylum clava-herculis*, fue colectada en el municipio de Nauzontla, Puebla. Un espécimen de referencia fue depositado en el herbario de la División de Ciencias Forestales, Universidad Autónoma Chapingo.

Preparación de extractos

Corteza (79.3 g), hojas (30.74 g) y frutos (100 g) de *Z. clava-herculis*, se colocaron en un matraz, donde se le agregaron 320 ml de hexano, el cual cubrió el material vegetal. Se dejó reposar tres días y pasados estos se filtró y se concentró al vacío mediante un Rotavapor Büchi, esta operación se repitió dos veces adicionales para producir el extracto de hexano y un residuo. El residuo vegetal fue extraído con 300 ml de cloruro de metileno (CH_2Cl_2) y se repitió el mismo procedimiento anterior, para dar un extracto de cloruro de metileno, y otro residuo vegetal. A este residuo se le adicionaron 200 ml de metanol (MeOH) y se extrajo de la manera descrita anteriormente, para dar un extracto metanólico. Se siguió el mismo procedimiento anterior para la preparación de los extractos de hoja, y frutos.

Proliferación del insecto.

Se usó una cepa susceptible Nueva Orleans de *Aedes aegypti* L, obtenidas del Insectario del Programa de Fitosanidad: Entomología y Acarología del Colegio de Postgraduados, Texcoco, Edo de México. El ciclo de vida del mosquito se desarrolló en el Laboratorio de Productos Naturales del Área de Química del Departamento de Preparatoria Agrícola, Universidad Autónoma Chapingo.

Bioensayo

Para el bioensayo de actividad larvicida se siguieron las recomendaciones del protocolo de la Organización Mundial de la Salud (WHO, 2005). Se prepararon disoluciones de cada extracto a una concentración al 10 % (p/v) utilizando acetona o etanol como diluyentes, a partir de estas disoluciones se tomaron alícuotas de 1 mL, se evaporó el disolvente y se adicionaron dos gotas de tween 80 y enseguida 100 mL de agua potable, en recipientes de 250 mL, y se homogenizaron empleando un sonicador Cole-Parmer 8890[®], seguidamente se transfirieron con ayuda de una pipeta Pasteur, 20 larvas de *Aedes aegypti* del tercer estadio tardío y cuarto temprano por recipiente ajustando que las concentraciones correspondieran a 1000, 500, 100, 50, 25, 10 y 5 $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$, con tres repeticiones por concentración. Los testigos se evaluaron en recipientes de 250 mL donde se agregaron 100 mL de soluciones de acetona y etanol al 1 % (v/v) con agua potable con 20 larvas y tres repeticiones. Se registró la mortalidad después de 24 y 48 horas de exposición a los extractos. Se consideró como muertas a las larvas que no podían llegar a la superficie de la solución y las que habían pupado fueron descartadas para el análisis.

Evaluación de la actividad larvicida de extractos de *Z. clava-herculis*

La actividad biológica de los extractos preparados de hojas, corteza y frutos de *Z. clava-herculis*, fueron evaluados en el bioensayo de la actividad larvicida del mosquito vector del dengue (*Aedes aegypti*), observándose que la mayor actividad fue desarrollada por el extracto de CH_2Cl_2 de la corteza de esta rutacea con una CL_{50} 7.94 ppm a las 24 hrs y 7.85 ppm a las 48 hrs. Por tal motivo, una parte del extracto más activo mencionado, se sometió a un análisis de cromatografía en capa delgada preparativa, empleando una placa recubierta de silica gel 60 F₂₅₄ de 20 x 20 cm y 2 mm de espesor, eluyendo 4 veces con el sistema consistente en hexano/acetona 4:1 (v/v), después de evaporar la mezcla de disolventes, se observaron una serie de bandas bajo la luz ultravioleta (UV), mismas que fueron marcadas para delimitar su área y raspadas, el polvo obtenido después de raspar, se extrajo con CH_2Cl_2 tres veces, se filtró y se secó con sulfato de sodio anhidro, se evaporó en un rotavapor y a cada sustancia contenida en cada banda observada bajo la luz UV, se sometió a un análisis espectroscópico (ir, E. de masas, RMN), básicamente sus espectros de Resonancia Magnética Nuclear de ¹H (RMN de ¹H) aportaron información muy importante para establecer la estructura molecular.

Análisis estadístico. De la mortalidad registrada se obtuvieron los valores de las concentraciones letales CL_{50} mediante el método de análisis estadístico Probit en el programa SAS 9.0®.

Conclusiones

Se evaluaron los extractos de hojas, corteza y frutos de *Zanthoxylum clava-herculis*, en larvas del mosquito vector del dengue, la mayor actividad larvicida fue desarrollada por el extracto de CH_2Cl_2 de la corteza, uno de los metabolitos responsable de esta actividad se identificó como α -sansool, resulta interesante proponer el uso de esta planta como fuente de sustancias bioactivas para controlar el dengue, un problema de salud transmitido por *Aedes aegypti*.

Bibliografía

- 1.-Ibáñez, B. S.; Gómez, H. (1995) Los vectores del dengue en México una revisión crítica. Salud Pública de México 37:57-63.
- 2.-Rodríguez, C. R. (2002) Estrategias para el control del dengue y del *Aedes aegypti* en las Américas. Revista Cubana de Medicina Tropical 54:189-201.
- 3.-WHO (2013) Estadísticas sanitarias mundiales. Ginebra, Suiza. 169 p.
- 4.-OPS (2011) Manual de Vigilancia y control de *Aedes aegypti*. Uruguay. Pp:16.
- 5.-Braga, I. A.; Valle, D. (2007) *Aedes aegypti*: inseticidas, mecanismos de ação e resistência. Epidemiologia e Serviços de Saúde 16:279-293
- 6.-Feitosa, E. M. A.; Arriaga, A. M. C.; Lemos, T. L. G.; Lima, J. Q.; Nunes e Vasconcelos, J.; Oliveira, M. C. F.; Nascimento, R. F. (2007). *Zanthoxylum articulatum* Engler (Rutaceae) essential oil: chemical composition and larvicidal activity. *J. Essent. Oil Res.*, 19(4), 384-386.
- 7.-Tiwary, M.; Naik, S. N.; Tewary, D. K.; Mittal, P. K.; Yadav, S. (2007). Chemical composition and larvicidal activities of the essential oil of *Zanthoxylum armatum* DC (Rutaceae) against three mosquito vectors. *Journal of Vector Borne Diseases*, 44(3), 198.
- 8.-Sanabria, L.; Segovia, E. A.; González, N. (2009). Actividad larvicida de extractos vegetales acuosos en larvas de *Aedes aegypti* (primeros ensayos). *Mem. Inst. Investig. Cienc. Salud*, 7(2), 26-31.
- 9.-Navarrete, A.; Hong, E. (1996). Anthelmintic properties of α -sanshool from *Zanthoxylum liebmannianum*. *Planta Medica*, 62, 250-251; Takeya, K.; Jokawa, H.; Yashuda, I. (1993). *Phytochemistry* 21, 1295.

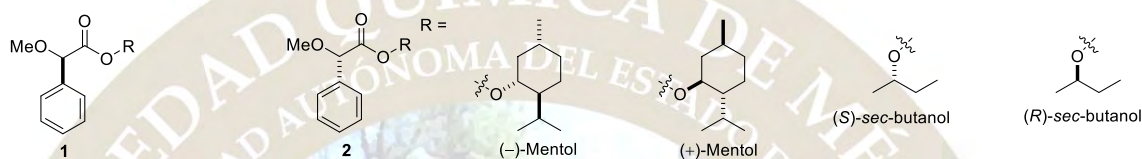
USO DEL DICROÍSMO CIRCULAR VIBRACIONAL (DCV) PARA ASIGNAR LA CONFIGURACIÓN ABSOLUTA DE METOXIFENILACETILÉSTERES QUIRALES.

Reyna Evelyn Cordero-Rivera^a, Óscar Rodolfo Suárez-Castillo^a, Myriam Meléndez-Rodríguez^a, Maricruz Sánchez-Zavala^a, Pedro Joseph-Nathan^b, Martha Sonia Morales-Ríos^b

^a Área Académica de Química, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, Mineral de la Reforma, Hidalgo 42184, México. osuarez@uaeh.edu.mx

^b Departamento de Química, Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del Instituto Politécnico Nacional, Apartado 14-740, Ciudad de México, 07000, México.

Preparación de los metoxiésteres **1** y **2**; obtención y análisis de sus espectros de dicroísmo circular vibracional (DCV).



El interés por determinar la configuración absoluta de un compuesto orgánico quiral radica en reconocer que a menudo, ésta determina propiedades importantes desde el punto de vista químico, físico, biológico y farmacéutico.¹

Existen varios métodos experimentales para la determinación de la configuración absoluta en los compuestos orgánicos, entre los que se encuentra la cristalografía de rayos X, el dicroísmo circular (DC), la dispersión rotatoria óptica (DRO) o la rotación específica, la Resonancia Magnética Nuclear (RMN), el Dicroísmo Circular Vibracional (DCV) y el Raman Vibracional.¹

El DCV es usado de manera rutinaria para determinar configuraciones absolutas en diversas áreas de la química, incluyendo la quiralidad molecular, síntesis asimétrica, catálisis quiral, búsqueda de nuevos fármacos, farmacología y productos naturales.² Se estima que en los últimos años se han determinado más de 3000 configuraciones absolutas con el uso de DCV, sin embargo dicha cifra ha ido aumentando rápidamente ya que esta técnica presenta varias ventajas sobre otros métodos ampliamente usados pues no requiere de un monocristal o derivaciones de la molécula de configuración desconocida.³ Para determinar la configuración absoluta de una molécula quiral mediante DCV se comparan los espectros de IR y DCV experimentales de una molécula de configuración desconocida con los obtenidos mediante cálculos teóricos, para cada uno de los dos enantiómeros de la molécula en estudio. Si el signo y la intensidad relativa de las bandas observadas en el espectro experimental de DCV son iguales o similares a las del espectro calculado para uno de los enantiómeros, entonces la configuración absoluta de la molécula en estudio es la misma que la configuración absoluta seleccionada para el cálculo. Recientemente, Taniguchi⁴ y colaboradores encontraron que el acoplamiento entre grupos carbonilo puede ser aplicado al DCV con la finalidad de determinar la configuración absoluta sin la necesidad de invertir tiempo en cálculos computacionales. Al analizar la interacción a través del espacio de la transición de dichos momentos electrónicos debido al estiramiento del enlace C=O en una serie de compuestos carbonílicos, se encontró que esta interacción da lugar a una curva con componentes positivo y negativo conocida como dupla de doble signo, la cual refleja el sentido y signo de dicha interacción en términos del ángulo $\square\square\square$ formado por los grupos carbonilo. Aplicando esta metodología en nuestro grupo de investigación se determinó la configuración absoluta del intermediario de síntesis del producto natural Flustramina B.⁵ Durante estos estudios resultó interesante observar correlaciones entre las bandas de absorción en DCV y la configuración de ésteres oxindólicos. Con base en estos antecedentes, se decidió preparar una serie de metoxiésteres diastereoisoméricos **1-4** a partir de las antípodas (*R*)- y (*S*)- del ácido metoxifenilacético y de ambas antípodas de los alcoholes mentol y *sec*-butanol con la finalidad de encontrar una correlación entre las señales de DCV y la configuración absoluta presente en el sustrato, debido al acoplamiento entre el grupo

-OMe y el grupo carbonilo, que permita establecer una metodología para determinar la configuración absoluta de ésteres metoxiacéticos mediante DCV sin involucrar cálculos teóricos. También evaluar el efecto que tiene la configuración absoluta de los alcoholes quirales en las señales de los espectros de DCV de dichos ésteres.

Al obtener los espectros de DCV de los ésteres **1-4** (Figura 1) se encontraron aspectos importantes y ciertas similitudes, las cuales se han resaltado y se enlistan a continuación:

a) Se resaltan en color azul las bandas de absorción correspondientes a grupo carbonilo, encontrándose que para el caso de los metoxiésteres derivados del (□)- y (□)-mentol (**1** y **2**) el signo de la fase de la banda de absorción está asociado a la configuración absoluta derivada del alcohol, ya que aquéllos ésteres que presentan configuración *R* en el centro estereogénico C4 (Trazos A y C) mostraron dicha banda con signo (□), mientras que aquéllos de configuración *S* en dicho centro ahora fue de signo (+) (Trazos B y D). Por su parte, en los metoxiésteres derivados de *sec*-butanol (**3** y **4**) el signo de la fase de la banda de absorción está relacionado con la configuración absoluta derivada del ácido metoxifenilacético; para los ésteres derivados del ácido (*R*)-metoxifenilacético el signo de la fase de la banda de absorción en 1722 cm⁻¹ es (+) (Trazos A y B) y para aquéllos preparados a partir del ácido (*S*)-metoxifenilacético la fase de dicha banda es de signo (□) (Trazos C y D).

b) Se observaron 2 bandas de absorción representativas para cada éster diastereoisomérico alrededor de 1454 y 1180 cm⁻¹ con un patrón peculiar en cuanto a signo de la fase e intensidad. En los espectros dichas bandas han sido iluminadas en color rojo (Figura 1). Para el caso de los ésteres derivados del ácido (*R*)-metoxifenilacético (**1** y **3**) se observó un patrón en el signo de la fase, siendo (+) para la banda de absorción en 1454 cm⁻¹ y (□) para la banda en 1180 cm⁻¹. Por su parte, los ésteres derivados del ácido (*S*)-metoxifenilacético (**2** y **4**) mostraron las bandas de absorción en 1454 y 1180 cm⁻¹ con fase (□) y (+) respectivamente. Es importante hacer notar que cuando la configuración en los ésteres, en los fragmentos del ácido y el alcohol es la misma en los centros C1 y C4, la señal en 1180 cm⁻¹ es la más intensa en los espectros de DCV (Ver: (1*R*,4*R*,5*S*,8*R*)-**1**/(1*R*,4*R*)-**3** ó (1*S*,4*S*,5*R*,8*S*)-**2**/(1*S*,4*S*)-**4**), mientras que cuando la configuración del ácido y el alcohol en dichos centros es diferente, esta señal tiene una intensidad promedio (Ver: (1*R*,4*S*,5*R*,8*S*)-**1**/(1*R*,4*S*)-**3** ó (1*S*,4*R*,5*S*,8*R*)-**2**/(1*S*,4*R*)-**4**).

Es importante mencionar que de acuerdo al espectro de IR de cada diastereoisómero la banda de absorción en 1454 cm⁻¹ está asociada con vibraciones de flexión C-H, correspondiendo en este caso al C1 debido al cambio de fase observado en los espectros de DCV, el cual se asocia al cambio de configuración en dicho centro, y la banda de absorción ubicada alrededor de 1180 cm⁻¹ está asociada a la vibración del fragmento -C-C(=O)-O.

c) Finalmente, en un recuadro azul se resaltan dos bandas de absorción que son de baja intensidad y casi simétricas para el caso de los ésteres que presentan la misma configuración en los centros estereogénicos C1 y C4 (1*R*,4*R*,5*S*,8*R*)-**1**, (1*S*,4*S*,5*R*,8*S*)-**2**, (1*R*,4*R*)-**3** y (1*S*,4*S*)-**4** (Trazos A y D), mientras que en los ésteres con diferente configuración en C1 y C4 (1*R*,4*S*,5*R*,8*S*)-**1**, (1*S*,4*R*,5*S*,8*R*)-**2**, (1*R*,4*S*)-**3** y (1*S*,4*R*)-**4** (Trazos B y C) dichas bandas de absorción son más intensas y de diferente intensidad entre sí, donde la banda que se encuentra a menor número de onda es más intensa que la ubicada a mayor frecuencia. Se observa además que para los derivados del ácido (*R*)-metoxifenilacético (Trazos A y B) dichas bandas son de fase (□), mientras que para los del ácido (*S*)-metoxifenilacético (Trazos C y D) son de fase (+).

Bibliografía

1. Seco, J. M.; Quiñoa, E.; Riguera, R. *Chem. Rev.*, **2004**, *104*, 17-117.
2. He, Y.; Wang, B.; Dukor, R. K.; Nafie, L. A. *Focal Point Review*, 2011, *65*, 699.
3. Kuppens, T.; Bultinck, P.; Langenaeker, W. *Drug Discovery Today: Technologies*, **2004**, *1*, 269.
4. Taniguchi, T.; Monde, K. J. *Am. Chem. Soc.*, 2012, *134*, 3695.

5. Cordero-Rivera, R. E.; Meléndez-Rodríguez, M.; Suárez-Castillo, O. R.; Bautista-Hernández, C. I.; Trejo-Carbajal, N.; Cruz-Borbolla, J.; Castelán-Duarte, L. E.; Morales-Ríos, M. S.; Joseph-Nathan, P.; *Tetrahedron: Asymmetry*, **2015**, *26*, 710.

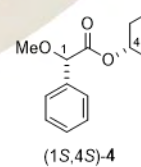
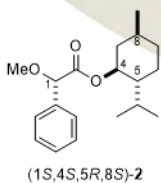
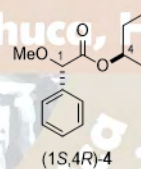
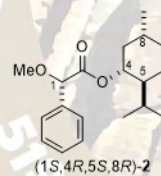
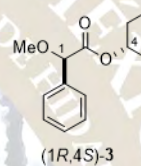
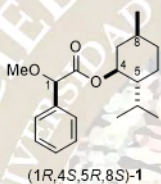
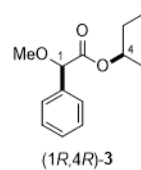
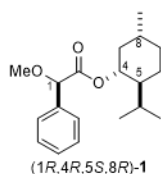


Figura 1. Espectros experimentales de DCV para los metoxiésteres 1-4.

IDENTIFICACIÓN Y CUANTIFICACIÓN POR HPLC DE DIARILHEPTANOIDES
ANTIINFLAMATORIOS EN EXTRACTOS DE *ALNUS ACUMINATA* SSP. *ARGUTA*. ANÁLISIS
QUÍMICO COMPARATIVO DE CORTEZA Y MADERA

Cristian Alvarado López¹, **Gonzalo Rodolfo Lara Issasi**¹, Blanca Estela Rivero Cruz¹, María Isabel Aguilar Laurents¹

¹Facultad de Química, Departamento de Farmacia, Universidad Nacional Autónoma de México.

mclaraisasi@hotmail.com, cristianallo@outlook.com, catequina@hotmail.com, laurents@unam.mx

La corteza de *Alnus acuminata* ssp. *arguta* se emplea tradicionalmente para el tratamiento de problemas de la piel, entre otros. Tanto la corteza como la madera se expenden como la base para los preparados medicinales, sin embargo, la literatura señala a la corteza como la parte medicinal. El propósito de este trabajo fue el aislamiento de los compuestos marcadores analíticos de tipo diarilheptanoide para el establecimiento de perfiles cromatográficos de los extractos de metanol, la cuantificación de los mismos por HPLC y la comparación de sus contenidos químicos entre madera y corteza.

Introducción

La corteza de *Alnus acuminata* ssp. *arguta* (Schlechtendal) Furlow (Betulaceae) comúnmente conocida como “aile” es utilizada en la medicina tradicional mexicana como un producto antiinflamatorio, para el tratamiento de la sífilis, la “escrófula”, condiciones reumáticas y enfermedades infecciosas de la piel¹. Es una especie nativa de América central y del sur; reside en las regiones de alta montaña y se delimita desde México hasta el norte de Argentina². Tanto la corteza como la madera se expenden como la base para los preparados medicinales, sin embargo, la información en la literatura señala a la corteza como la parte medicinal¹.

Exposición

Análisis previos realizados sobre *A. acuminata*³ han mostrado actividad antiinflamatoria en modelo de edema inducido por carragenina en pata de rata Wistar, por parte del extracto de metanol del vegetal y a los diarilheptanoides como los compuestos activos^{4, 5}. El propósito del presente trabajo fue establecer estándares de control de calidad de identidad y de valoración de la planta para una eventual estandarización de los preparados terapéuticos de la misma y por otra parte, confirmar la presencia y cuantificar a los constituyentes activos en la corteza y en la madera por el método cromatográfico de HPLC.

Materiales y Métodos

Se realizó el estudio fitoquímico de la corteza y de la madera de *Alnus acuminata* ssp. *arguta* que fueron recolectadas en Huistán, Chiapas. La identificación botánica estuvo a cargo del Dr. M. Ishiki Ishihara (Ishiki-324) y una muestra de referencia fue depositada en el Colegio de la Frontera Sur (ECOSUR), Chiapas.

Los componentes mayoritarios de tipo diarilheptanoide **1**, **2**, **3** y **4** (Fig. 1) presentes en el extracto de metanol farmacológicamente activo, se aislaron por un proceso de percolación a temperatura ambiente con diclorometano:metanol (1:1), posterior a un desgrase con hexano; se separaron y purificaron por posteriores tratamientos como extracción por reparto H₂O:AcOEt y después con 1-BuOH y cromatográficos en columna abierta de Sephadex lipofílico y posteriormente por HPLC. La identidad estructural de los compuestos **1-4** se comprobó por métodos espectroscópicos y espectrométricos (UV, IR, RMN-¹H y de ¹³C) y quiroópticos y con experimentos adicionales de resonancia magnética nuclear (HSQC, HMBC, COSY, NOESY).

Se estableció el perfil cromatográfico del extracto de metanol de la corteza (obtenido de modo independiente con una colecta adicional de la materia prima) por HPLC en fase reversa (con un detector UV/VIS y un equipo de cómputo con el programa de aplicación Millennium 32), mismo que se comparó con el del extracto de la madera, empleando a los diarilheptanoides **1-4** como compuestos de referencia. El modo de operación fue por gradiente utilizando mezclas en diferentes proporciones de acetonitrilo-agua.

Se desarrolló y validó el método cromatográfico evaluando los parámetros de linealidad, precisión y exactitud en un intervalo de concentraciones establecido para cada uno de los diarilheptanoides. El análisis estadístico se realizó con base en los criterios establecidos en la Guía Internacional ICH Q2A (R1)⁶. Finalmente, se cuantificaron los diarilheptanoides (**1-4**) en el extracto de metanol tanto de la corteza como de la madera del vegetal.

Discusión de resultados

Del análisis fitoquímico tanto de la corteza como de la madera de la planta medicinal *A. acuminata* ssp. *arguta* se aislaron los diarilheptanoides oregonina (**1**), hirsutanonol (**2**), platifilonol (**3**) y platifilenona (**4**) (Fig.1) cuyas estructuras se comprobaron por los resultados de sus análisis espectroscópicos y espectrométricos y por la comparación con lo reportado en la literatura^{3,7} (Fig. 1).



Fig. 1. Estructuras de oregonina (**1**), hirsutanonol (**2**), platifilonol (**3**) y platifilenona (**4**).

Correlaciones más importantes observadas en los espectros de RMN de HMBC (→) y COSY (↔) para **3**.

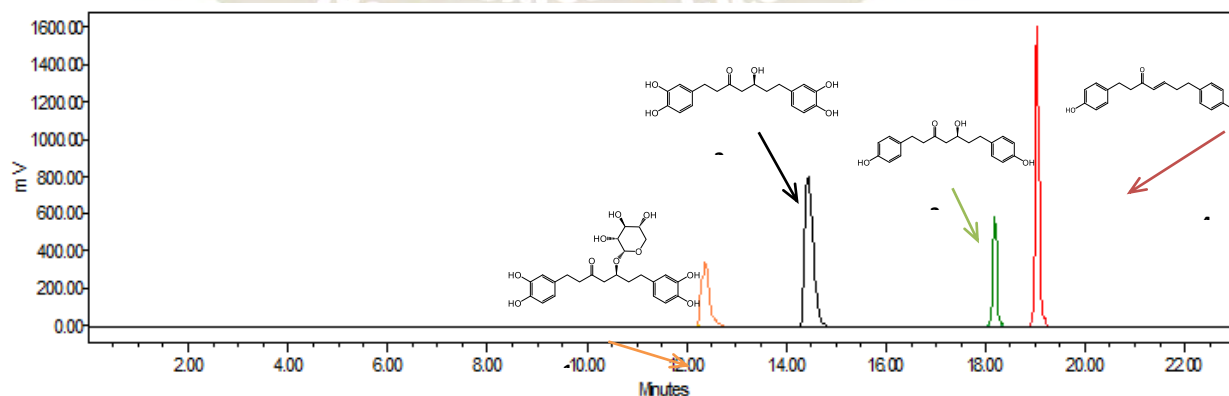


Fig. 2. Cromatograma de la mezcla de los cuatro compuestos marcadores: oregonina (1), hirsutanonol (2), platifilonol (3) y platifilenona (4).

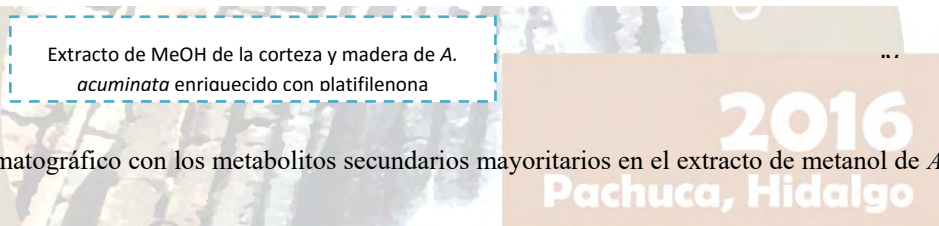
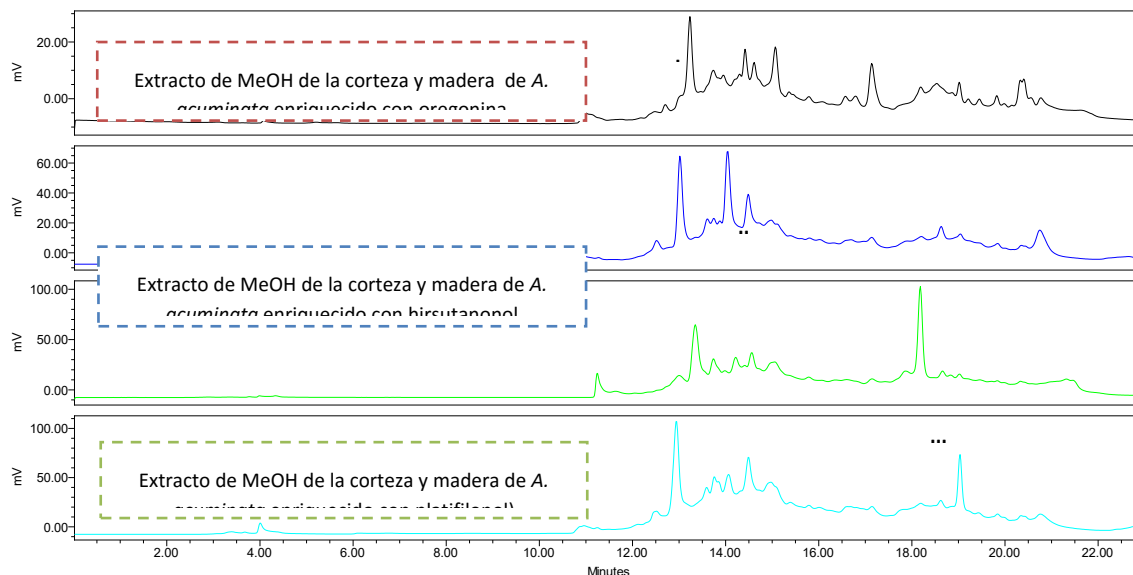


Fig. 3. Perfil cromatográfico con los metabolitos secundarios mayoritarios en el extracto de metanol de *A. acuminata*.

El método por HPLC desarrollado y validado permitió establecer el perfil cromatográfico de diarilheptanoides en el extracto de metanol de la planta (Figs. 2 y 3) y la cuantificación de los compuestos 1-4 (Tabla 1). El compuesto mayoritario tanto en corteza como en madera correspondió a la oregonina (1)

Tabla 1. Resultados de la validación del método y cuantificación de 1, 2, 3 y 4 en la planta.

Compuesto	LD (µg/mL)	LC (µg/mL)	Precisión	Exactitud	mg/g de corteza	mg/g de madera
Oregonina (1)	6.0	6.3	n = 6; C.V. = 0.6	x = 100.5 C.V. = 1.5%	32.26 ± 4.02	1.13 ± 0.01
Hirsutanonol (2)	2.3	5.0	n=6; C.V. = 0.2	x = 102.1 C.V. = 1.7%	6.49 ± 0.75	0.50 ± 0.02
Platifilonol (3)	0.8	1.4	n = 6; C.V. = 0.4	x = 99.7 C.V. = 1.3%	11.48 ± 1.35	0.66 ± 0.01
Platifilenona (4)	0.8	0.6	n = 6; C.V. = 0.3	x = 101.9 C.V. = 1.1%	1.15 ± 0.13	0.065 ± 0.001

Conclusiones

Los métodos de extracción, aislamiento y caracterización efectuados fueron idóneos para la determinación química y cromatográfica de los metabolitos secundarios mayoritarios de naturaleza diarilheptanoide (compuestos 1-4) de la planta medicinal *Alnus acuminata ssp. arguta*, de los cuales el platifilonol se reporta aislado por primera vez en la especie.

Por otra parte, el método por cromatografía de líquidos desarrollado es lineal, preciso y exacto en el intervalo de concentraciones analizadas para cada marcador analítico. También es adecuado para establecer el perfil cromatográfico como prueba de identidad del espécimen botánico y para la cuantificación de los metabolitos en el extracto de metanol.

Los resultados indicaron que la corteza en efecto, debe ser la indicada para los tratamientos medicinales debido al mayor contenido de diarilheptanoides en ella.

Bibliografía

1. Martínez J. (1984). *La Flora de Veracruz*. México: Ed. El Ateneo, Fascículo no. 20, pp. 128–136.
2. CATIE (Centro Agrónomo Tropical de Investigación y Enseñanza), Costa Rica, 1986.
3. Aguilar, M.I., Rovelo, R., Verjan, J.G., Illescas, O., Baeza A.E., De La Fuente, M., Ávila, I., Navarrete, A., Anti-inflammatory activities, triterpenoids and diarylheptanoids of *Alnus acuminata ssp. arguta*, *Pharmaceutical Biology*, 49(11):1052-1057 (2011).
4. Kim, J. A., Kim, Y. H. Anti-influenza diarylheptanoids from the bark of *Alnus japonica*, *Bioorg. Med. Chem. Lett.* 20, 1000–1003 (2010).
5. Jin, W.Y., Cai, X.F., Na, M.K., Lee, J.J., Bae, K.H., Diarylheptanoids from *Alnus hirsuta* Inhibit the NFκB activation and NO and TNFα production, *Biological and Pharmaceutical Bulletin*, 30:810–3 (2007) (a).
6. ICH Harmonized Tripartite Guidelines, Validation of Analytical Procedures; Methodology, ICH-Q2A (1995) and ICH-Q2B (1997) International Conference on Harmonization, Geneva.
7. Nomura, M., Tokoroyama, T., Kubota, T., Biarylheptanoids and other constituents from Wood of *Alnus japonica* *Phytochemistry*, 20:1097 (1981).

ESTUDIO QUÍMICO Y EVALUACIÓN DE LA ACTIVIDAD REGENERATIVA EN CÉLULAS PERIODONTALES DE LA ESPECIE VEGETAL MEDICINAL *SEDUM OXYPETALUM* KUNTH (CRASSULACEAE).

Gonzalo Rodolfo Lara Issasi¹, María Isabel Aguilar Laurents¹, Higinio Arzate², Argelia Almaguer Flores², Lia Alioth Hoz Rodríguez², Rodrigo Correa Prado².

1. Universidad Nacional Autónoma de México, Facultad de Química, Departamento de Farmacia, Laboratorio 111.

2. Universidad Nacional Autónoma de México, División de Estudios de Posgrado e Investigación, Laboratorio de Biología Celular y Molecular.

mclaraissasi@hotmail.com, laurents@unam.mx, harzate@unam.mx, argelia.almaguer@mac.com, lahry09@gmail.com, c.d.rodrigocorrea@hotmail.com

Resumen.

La especie vegetal *Sedum oxypetalum* Kunth (Crassulaceae), es popularmente conocida como “Jiote” y es utilizada en el municipio de Tenango del Valle, Estado de México como tratamiento tradicional contra la periodontitis. La especie vegetal medicinal fue caracterizada químicamente mediante técnicas analíticas convencionales y se demostró mediante pruebas *in vitro*, su efecto antiinflamatorio, antimicrobiano y antioxidante. Asimismo, mediante pruebas farmacológicas y fisicoquímicas se demostró su potencial actividad regenerativa del sistema de soporte periodontal.

Introducción.

La periodontitis es una enfermedad inflamatoria crónica común, caracterizada por la destrucción de las estructuras que dan soporte a los dientes¹, sus signos y síntomas incluyen enrojecimiento, hinchazón, dolor e incremento de la temperatura surcal local² y si no es tratada, conduce al aflojamiento y posteriormente a la pérdida de las piezas dentales³. El periodonto es un órgano complejo que está comprendido por cuatro tejidos mesenquimales (hueso, cemento, encía y ligamento periodontal) ellos actúan como una unidad funcional, proveyendo a los dientes de un aparato capaz de resistir la fuerza de la masticación⁴; las estructuras más afectadas, son la destrucción de los tejidos conectivos suaves, pérdida de hueso y pérdida de tejido conectivo del cemento⁵. La gran diversidad de la flora de México y el aprovechamiento medicinal de ciertas especies proporcionan materia prima idónea para realizar estudios científicos y racionales pertinentes para la búsqueda de metabolitos secundarios bioactivos. El presente trabajo es un estudio de la composición química y las propiedades farmacológicas de *Sedum oxypetalum* Kunth (Crassulaceae), que es empleado en México como tratamiento contra la periodontitis.

Exposición.

Los componentes químicos de la especie se detectaron, aislaron, purificaron y caracterizaron químicamente mediante técnicas convencionales, entre ellas, espectroscopía de infrarrojo (IR), resonancia magnética nuclear (RMN) y cromatografía de gases acoplado a espectrometría de masas (GC-MS). Para comprobar el efecto farmacológico que se atribuye tradicionalmente, se realizaron estudios de actividad antibacteriana contra seis especies bacterianas periodontopatógenas (*Streptococcus oralis*, *Streptococcus mutans*, *Actinomyces israelii*, *Fusobacterium nucleatum* ssp *nucleatum*, *Porphyromonas gingivalis* y *Aggregatibacter actinomycetemcomitans* serotipo b), actividad antiinflamatoria, mediante un modelo de inhibición de ciclooxigenasas *in vitro* y pruebas antioxidantes *in vitro* contra especies reactivas de oxígeno (ROs). Asimismo, se realizaron análisis de proliferación y diferenciación celular empleando cultivos celulares de Fibroblastos Gingivales Humanos Sanos (HGF) y análisis de nucleación *in vitro*, para evaluar la actividad regenerativa del tejido de soporte periodontal. Se comprobó, mediante modelos que el extracto acuoso de la especie *S. oxypetalum*, es antiinflamatorio, antibacteriano, antioxidante y promueve la regeneración de los tejidos de soporte periodontal, con ello se obtiene la evidencia científica de la primera especie vegetal con efectividad comprobada contra la enfermedad periodontal.

Discusión de resultados.

- Caracterización química. A partir de la fracción de *n*-hexano del extracto orgánico se pudo aislar mediante técnicas cromatográficas convencionales y caracterizar mediante RMN el β -sitosterol y empleando GC-MS se detectaron siete metabolitos volátiles: bulnesol, 10-metildodecanoato de metilo, acetato de nonadecanilo, alofanato de fenilo, fenil *n*-octil éter, acetato de tetradec-13-en-1-ilo y la estigmast-4-en-3-ona. La fracción de cloroformo fue analizada mediante CG-MS y fue posible detectar seis metabolitos volátiles: ácido 3-hidroxi-4-metoximandélico, 7-hexileicosano, hexadecano, acetato de octadecilo, 1-cloroheptacosano y 1-heptacosanol. A partir del extracto acuoso se logró el aislamiento, purificación y caracterización mediante RMN de la sedoheptulosa y se aisló y caracterizó mediante difracción de rayos X de monocristal el carbonato de calcio (CaCO₃) ortorrómbico (aragonita). Paralelamente el extracto acuoso se fraccionó mediante reparto con cloroformo; la fracción orgánica se analizó mediante CG-MS y se detectaron cinco metabolitos volátiles, 1,2,2,6,8-pentametil-7-oxabicyclo[4.3.1]dec-8-en-10-ona, 2-feniletanol, 2-(4-hidroxifenil)-etanol, (*R*)-4-(3-hidroxibutil)fenol y la 4-(4-hidroxifenil)-2-butanona.
- Actividad antimicrobiana. Se realizaron pruebas de actividad antimicrobiana del extracto acuoso de *S. oxypetalum* contra seis especies bacterianas periodontopatógenas (*Streptococcus oralis*, *Streptococcus mutans*, *Actinomyces israelii*, *Fusobacterium nucleatum* ssp *nucleatum*, *Porphyromonas gingivalis* y *Aggregatibacter actinomycetemcomitans* serotipo b), se determinaron concentraciones mínimas inhibitorias (MIC) de 5, 20, 10, 2.5, 10 y 40 mg/mL respectivamente; la concentración de sólidos en el extracto acuoso es de 51.8 mg/mL, con ello se comprueba la actividad del extracto contra las seis especies.
- Actividad antiinflamatoria. Se efectuó un ensayo de inhibición de las enzimas ciclooxigenasas al extracto acuoso de *S. oxypetalum* y a la sedoheptulosa, mediante un modelo *in vitro* inmunocolorimétrico tipo ELISA competitivo, el ensayo se realizó siguiendo las especificaciones del fabricante (COX ovine/human Inhibitor Screening Assay Kit Cayman Chemical®), se usaron como controles positivos indometacina para COX-1 y celecoxib para COX-2. Tanto el extracto acuoso como la sedoheptulosa mostraron una concentración inhibitoria media (IC₅₀) baja; siendo para el extracto acuoso de 16.15 y 195 μ g/mL para las isoformas COX-1 y COX-2 respectivamente y para la sedoheptulosa de 402 y 360 μ g/mL para las isoformas COX-1 y COX-2 respectivamente. Por lo tanto, el extracto es más específico por la isoforma COX-1, la sedoheptulosa no mostró selectividad hacia ninguna isoforma de la enzima.
- Actividad antioxidante. Se evaluó la actividad antioxidante del extracto acuoso, empleando radicales sintéticos, la prueba de fenoles de Folin-Ciocalteu, especies reactivas de oxígeno y ORAC. El contenido de fenoles resultante es: 8mgEAG/g. Las IC₅₀ obtenidas fueron 31.1, 85.3, 72.5, 229.6, 184.5, 654.6, 157.0, 155.5 y 8.3 μ g/mL para DPPH, ABTS, O₂⁻, H₂O₂, OH^{*}, HClO, ONOO⁻, ¹O y ORAC, respectivamente.
- Ensayo de nucleación. Se efectuó un ensayo de nucleación *in vitro* al extracto acuoso y a la sedoheptulosa. Se obtuvieron cristales que se analizaron mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) con análisis elemental EDS. Se comparó la proporción de fósforo y calcio⁶ de dichos cristales (1.36) y se determinó que se trata de fosfato octacálcico (Ca₈(HPO₄)₂(PO₄)₄•5H₂O).
- Pruebas de proliferación y diferenciación celular. Se efectuaron pruebas de actividad proliferativa en Fibroblastos Gingivales Humanos del extracto acuoso y de la sedoheptulosa, ambas muestras mostraron actividad proliferativa. Se realizaron pruebas de diferenciación celular al extracto acuoso y a la sedoheptulosa, para ello se realizaron tinciones con alizarina roja S para observar la formación de cúmulos de calcio y se efectuaron mediciones de la actividad específica de la enzima fosfatasa alcalina. Los resultados mostraron que tanto el extracto como la sedoheptulosa presentan actividad proliferativa y que el extracto presenta actividad para la diferenciación celular y formación de cúmulos de fosfato de calcio. Esto se observó, al observarse incrementos de la

actividad de la fosfatasa alcalina a los cinco y diez días y en la formación de cúmulos de calcio a los 10 y 15 días en presencia del extracto acuoso a $5\mu\text{g/mL}$.

Materiales y métodos.

Todos los reactivos y disolventes empleados fueron grado analítico. El material vegetal se colectó en el municipio de Tenango del Valle, México. Fue identificado botánicamente en el Instituto de Biología de la Universidad Nacional Autónoma de México. El extracto acuoso fue obtenido empleando un extractor de jugos con potencia industrial equipado con fresadora y cuerpo de acero inoxidable, posteriormente fue filtrado, clarificado mediante centrifugación y concentrado. El residuo sólido se secó mediante aireación y fue empleado para obtener el extracto orgánico.

Extracto orgánico: fue obtenido mediante maceración con mezcla de disolventes $\text{CHCl}_3:\text{CH}_3\text{OH}$ proporción 1:1, posteriormente se concentró y se fraccionó mediante reparto por par de disolventes con *n*-hexano y cloroformo.

Fraccionamiento del extracto acuoso: el extracto acuoso fue fraccionado mediante cromatografía de exclusión por tamaño de partícula con polidextrana Sephadex LH-20, empleando metanol como fase móvil.

Pruebas de actividad antimicrobiana. Se evaluaron las concentraciones mínimas inhibitorias mediante el método de sembrado en placas de 96 pozos, se sometió cada especie bacteriana, empleando las siguientes cepas: *Streptococcus oralis* ATCC 35037, *Streptococcus mutans* ATCC 25175, *Actinomyces israelii* ATCC 12102, *Fusobacterium nucleatum* ssp *nucleatum* ATCC 25586, *Porphyromonas gingivalis* ATCC 33277 y *Aggregatibacter actinomycetemcomitans* serotipo b ATCC 43178, a una concentración de 10^4 UFC/mL, a diferentes concentraciones del extracto acuoso de *S. oxypetalum* (1.25, 2.5, 5, 10, 20 y 40 mg/mL) en condiciones de anaerobiosis estricta. Transcurridas 48 horas de incubación, se transfirieron muestras a diluciones de 10^3 y 10^2 UFC a placas de agar HK enriquecido con sangre desfibrinada de carnero y hemina; se homogeneizó el inóculo y se volvieron a incubar durante 7 días en anaerobiosis estricta. Se tomaron las concentraciones mínimas inhibitorias como aquellas en las que no se vio crecimiento bacteriano en la resiembra en cajas Petri.

Pruebas antioxidantes. Se realizaron las pruebas *in vitro* empleando cajas de 96 pozos mediante ensayos de densidad óptica UV-visible y fluorescencia del extracto acuoso a diferentes concentraciones, se evaluó su actividad contra los radicales sintéticos DPPH y ABTS, la prueba de fenoles de Folin-Ciocalteu y las especies reactivas de oxígeno: superóxido (O_2^-), peróxido de hidrógeno (H_2O_2), radical hidroxilo (OH^*), ácido hipocloroso (HClO), peroxinitrito (ONOO^-), oxígeno singulete (^1O) y ORAC (Oxygen Radical Absorbance Capacity).

Ensayo de nucleación. Se preparó un medio semisólido con una solución de metasilicato de sodio con densidad de 1.06 g/mL, 1.08 mL de H_3PO_4 1M (85.7% de pureza), 2 mL de solución de buffer HEPES 10 mM. Se agregó la solución de metasilicato a una cámara de vidrio, se permitió la gelificación, se agregaron cuidadosamente muestras del extracto concentrado de *S. oxypetalum* y de sedoheptulosa a concentraciones de 0.5, 1 y 5 $\mu\text{g/mL}$ y las soluciones de HEPES y H_3PO_4 , con un pH final de 7.2; posteriormente se agregó una segunda solución que contenía 100mM de CaCl_2 en buffer de HEPES 10 mM con pH 7.4. Los geles se mantuvieron a 37°C durante 7 días, se empleó albúmina sérica bovina como control negativo.

Cultivo celular de HGF. Se cultivaron fibroblastos gingivales humanos derivados de explante de manera convencional, las células se cultivaron en frascos para cultivo celular de 75 cm^2 que contuvieron medio Eagle modificado por Dulbecco suplementado con 10% de suero fetal bovino, 50 $\mu\text{g/mL}$ de ácido ascórbico y antibióticos (100 $\mu\text{g/mL}$ de estreptomycin y 100 U/mL de penicilina). Se emplearon las células entre los segundo y séptimo pasos. Se colocaron 2×10^4 células en placas de 24 pozos (Costar) y fueron incubadas con 10% de suero fetal bovino (control) y con 0.5, 1.0 y 5 $\mu\text{g/mL}$ del extracto acuoso concentrado de *S. oxypetalum* y/o sedoheptulosa, durante 5, 10 y 15 días. El medio de cultivo fue reemplazado diariamente y las células se fijaron con etanol al 70%, posteriormente se secaron al aire a los tiempos antes mencionados y fueron teñidos con alizarina roja S para observar cúmulos de calcio. Se realizaron mediciones de la

actividad específica de la fosfatasa alcalina a los cultivos antes mencionados a los tiempos y concentraciones antes descritas.

Conclusiones y bibliografía

Se pudo caracterizar químicamente la especie vegetal *Sedum oxypetalum* Kunth (Crassulaceae), mediante técnicas cromatográficas y analíticas convencionales. Se determinó el efecto antioxidante, antiinflamatorio y antimicrobiano del extracto acuoso. Se comprobó la capacidad de modulación de componentes celulares específicos para la regeneración de tejido de soporte periodontal, mediante la proliferación celular, formación de cúmulos de calcio, incremento de la actividad de la fosfatasa alcalina y la capacidad de nucleación *in vitro* de fosfato octacálcico. Con ello se comprobó científicamente la eficacia de la especie vegetal contra la enfermedad periodontal.

1. Preshaw, P. M. *et al.* Periodontitis and diabetes: a two-way relationship. *Diabetologia* **55**, 21–31 (2012).
2. Soskolne, W. A. & Klinger, A. The Relationship Between Periodontal Diseases and Diabetes: An Overview. *Ann. Periodontol.* **6**, 91–98 (2001).
3. *PERIODONTITIS Symptoms, Treatment and Prevention.* Nova Biomedical (Nova Science Publishers, Inc., 2010).
4. Lin, N.-H., Gronthos, S. & Bartold, P. Stem cells and periodontal regeneration. *Aust. Dent. J.* **53**, 108–121 (2008).
5. Grzesik, W. J., Narayanan, S. & Hill, C. Cementum and Periodontal Wound Healing and Regeneration. *Crit. Rev. Oral Biol. Med.* **13**, 474–484 (2002).
6. Lin, K., Wu, C. & Chang, J. Advances in synthesis of calcium phosphate crystals with controlled size and shape. *Acta Biomater.* **10**, 4071–4102 (2014).

2016
Pachuca, Hidalgo

51° Congreso Mexicano de Química
35° Congreso Nacional de Educación Química

NAFTOQUINONAS AISLADAS DE *HESPEROZYGIS MARIFOLIA* EPLING (LAMIACEAE).

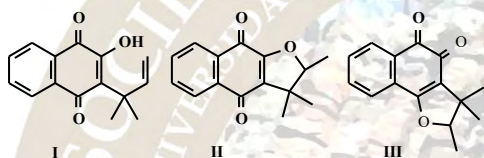
Ma. Monserrat de la Luz García Curiel,¹ Jorge Cárdenas²

La familia *Labiatae* es una considerable fuente de sustancias farmacológicas que han demostrado sus propiedades y su potencial aplicación terapéutica.

Dentro de los géneros más representativos de la familia *Labiatae* se encuentran: *Salvia*, *Ajuga*, *Teucrium* y *Escutellaria*, de los que se han aislado diterpenos con esqueleto de clerodano. Las principales propiedades que presentan estos productos son antibacteriana, antiviral y espasmolítica.

Es a esta familia a la que pertenece el género *Hesperozygis*. Algunas especies de este género solo han sido estudiadas por la composición de sus aceites esenciales.

Del análisis químico de las raíces de *Hesperozygis marifolia* se caracterizaron 3 naftoquinonas; 2-hidroxi-3-(1',1'-dimetilalil)-1,4 naftoquinona (I), \square -duniona (II) y duniona (III), acetato del ácido betulínico y la mezcla de los ácidos triterpénicos; ursólico y oleanólico. El estudio fitoquímico de las partes aéreas permitió aislar las naftoquinonas I, II y III, así como la flavona 5-O-desmetilnobiletina.



¹ Instituto de Química, UNAM. Current address: Research & Development Pentair, Mijkenbroek 20-22, 4824 AB Bred, P.O. Box 3994, 4800 DZ Breda, The Netherlands, Holanda. m.m.l.garcia-curiel@alumnus.utwente.nl

² Instituto de Química, Universidad Nacional Autónoma de México, Circuito Exterior, Ciudad Universitaria, Ciudad de México, 04510, México. rjcp@unam.mx

Naftoquinonas aisladas de *Hesperozygis marifolia* Epling (Lamiaceae).

María Monserrat de la Luz García Curiel,¹ Jorge Cárdenas²

La composición química de las especies de familia Lamiaceae ha sido estudiada principalmente por el contenido de sus aceites esenciales, debido a un interés económico. La familia Lamiaceae está constituida por aproximadamente 200 géneros, de los cuales, el género *Salvia* es el más grande y está constituido por aproximadamente 900 especies distribuidas en todo el mundo.¹ Los estudios fitoquímicos de especies de los géneros *Ajuga*, *Teucrium*, *Escutellaria* y *Salvia* han llevado al aislamiento, principalmente, de diterpenos con esqueleto de *neo*-clerodano o diterpenos con esqueletos del mismo origen biogénico.²

El género *Hesperozygis* pertenece a la familia Lamiaceae y es totalmente americano. El género está constituido por 12 especies, de las cuales, cuatro están localizadas en México (*bella*, *ciliolata*, *marifolia* y *pusilla*), las restantes se sitúan en el sudeste de Brasil.³ El género se caracteriza por la presencia de un alto contenido de aceites esenciales.

Los estudios fitoquímicos de las especies brasileñas *H. myrtoides*,⁴ *ringens* y *rhodon*,⁵ solo se han realizado por el contenido de aceites esenciales, la pulegona y mentona son los componentes principales de estos aceites esenciales. La composición química de los aceites esenciales de *H. marifolia* está constituida principalmente por pulegona e isomentona.⁶

Del extracto acetónico de las raíces de una población de *Hesperozygis marifolia* Epling (Lamiaceae), además del acetato del ácido betulínico, la mezcla de los ácidos triterpénicos; ursólico y oleanólico, se aislaron 3 naftoquinonas.

El extracto acetónico se separó por cromatografía en columna al vacío. La fracción eluida con 3% de AcOEt en hexano y por recromatografía sucesiva, permitió aislar dos naftoquinonas: Un sólido color naranja (65 mg) que por sus características espectroscópicas corresponde a 2-hidroxi-3-(1',1'-dimetilalil)-1,4 naftoquinona (**I**)⁷ y un sólido amarillo (11 mg) que corresponde a la \square -duniona (**II**).⁸ De la fracción eluida con 6% de AcOEt en hexano y por recromatografía en placa preparativa se aisló un producto sólido de color rojo-naranja (5 mg), que por sus características espectroscópicas corresponde con la naftoquinona duniona (**III**).⁹ (Figura 1)

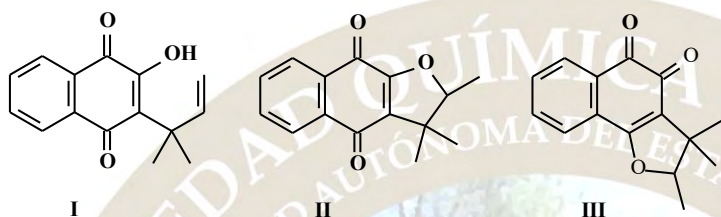


Figura 1. Naftoquinonas aisladas de *Hesperozygis marifolia*

Del estudio de las partes aéreas de *Hesperozygis marifolia*, además de las naftoquinonas **I**, **II** y **III**, se obtuvo un sólido cristalino de color amarillo, cuya características espectroscópicas corresponde con la flavona 5-O-desmetilnobiletina.

El análisis de los resultados de la rotación óptica de las naftoquinonas **II** y **III** aisladas, no corresponde con los valores de rotación óptica descritos, esto es debido a que depende de la zona de la planta de donde se aíslan los productos. La \square -duniona presentó una rotación $[\alpha]_d = -3.3^\circ$ comparada con la descrita $[\alpha]_d = +91.7^\circ$.⁹ Este resultado indica que las naftoquinonas **II** y **III** se encuentran como la mezcla *d* y *l* de enantiómeros, pero no como racemato, que en el espectro de ¹H RMN en presencia del reactivo de desplazamiento quiral tris(trifluoroacetil-*d*-canforato) Europio III [Eu(TFC)₃], permite resolver la mezcla de enantiómeros con una relación ~1:1.

Se puede proponer que la naftoquinona **I** es el precursor biogénico de la duniona y \square -duniona, que se formaron dentro de la planta con una estereoquímica definida y que fuera del complejo enzimático de la planta la naftoquinona **I**, puede formar el anillo de dihidrofurano como el par *d-l*. Siendo esta la posible causa por la cual se observa un ligero exceso de uno de los enantiómeros.

La naftoquinona **I** ha sido probada en estudios de actividad antiproliferativa en 5 líneas celulares¹⁰ y en la inhibición de oxidación de l-DOPA por tirosinasa de hongo.¹¹

Referencias

- 1.- Jenks, A. A., Walker, J. B., Kim, S-C. *J Plant Res.* 2013, **126**, 483.
- 2.- Rodríguez-Hahn, L., Esquivel, B., Cárdenas, J. *Prog. Chem. Org. Nat. Prod.* Springer-Verlag, 1994, **63**, 107-196.
- 3.- Epling, C. *Repet. Spec. Nov. Beih. Veg.* 1939, **115**, 13.
- 4.- Martini, M. G., Bizzo, H. R., Moreira, D. D. L., Neufeld, P. M., Miranda, S. N., Alviano, C. S., Alviano, D. S., Leitao, S.G. *Natural Product Communications*, 2011, **6**, 1027.
- 5.- Von Poser, G.L., Menut C., Toffoli, M.E., Verin, P., Sobral, M., Bessiere, J.-M., Lamaty, G., Henriques, A.T. *J. Agric. Food Chem.*, 1996, **44**, 1829.
- 6.- González-Chávez, M. M., Cárdenas-Ortega, N. C., Méndez-Ramos, C. A., Pérez-Gutiérrez, S. *Molecules* 2011, **16**, 2501.
- 7.- Chamy, M. C., Jimenez, I., Piovano, M., Garbarino, J. A., Didyk, B. *Bol. Soc. Chil. Quim.* 1993, **38**, 187.
- 8.- Ruedí, P., Eugstern, C. *Helv. Chim. Acta* 1977, **60**, 945.
- 9.- Inoue, K., Ueda, S., Nayeshiro, H., Inouyet, H. *Phytochem.* 1983, **22**, 737.
- 10.- Riva, D., Barison, A., Stefanello, M. E. A., Poliquesi, C. B., Ruiz, A. L. T. G., de Carvalho, J. E., Salvador, M. J. *Quim. Nova* 2012, **35**, 974-977.
- 11.- Muñoz, E., Avila, J. G., Alarcón, J., Kubo, I., Werner, E., Céspedes, C. L. *J. Agric. Food Chem.* 2013, **61**, 4336.

EVALUACIÓN DE LA INHIBICIÓN DE LIPOPEROXIDACIÓN (TBARS) EN ERITROCITOS HUMANOS POR EXTRACTOS DE EPIDERMIS DE TEJOCOTE (*CRATAEGUS MEXICANA*) *IN VITRO*

Daniel Méndez Iturbide¹, Miriam Yannet Grada Sánchez¹, Margarita Cervantes Rodríguez¹, Lisbet Argüelles Martínez¹, Leobardo González Barraza², Martha Navid Mendoza Rodríguez²

1. Facultad de Ciencias de la Salud, Escuela de Nutrición, Universidad Autónoma de Tlaxcala, México. 2. Maestría en Biotecnología y Manejo de Recursos Naturales, Centro de Investigación en Ciencias Biológicas Universidad Autónoma de Tlaxcala, México. E-mail: danychem@yahoo.com.mx

Resumen

Se utilizaron extractos de acetato de etilo y acetona de la epidermis de tejocote (*Crataegus mexicana*) para evaluar la inhibición de la lipoperoxidación de eritrocitos humanos bajo estrés oxidativo usando la técnica de TBARS (thiobarbituric acid reactive species). Los extractos de acetato de etilo y acetona a 100 y 50 mg/L inhibieron la lipoperoxidación en 49.9 y 47.9% respectivamente. Para comparar, se utilizó bajo estas condiciones experimentales el antioxidante quercetina a 1000 mg/L y se cuantificó una inhibición de 59.8%.

Introducción

El tejocote es un fruto común que se produce en el estado de Tlaxcala reportes y estudios han demostrado que el fruto contiene una gran capacidad antioxidante en pruebas *in vitro* como ABTS radical catiónico de la sal diamonio del 2,2'-azino-bis(3- etil benzotiazolina-6-acido sulfónico), DPPH (2,2-difenil-1-picril-hidrazil) y TBARS (en cerebro de rata *wistar*), utilizando extractos obtenidos de la epidermis del tejocote, estos ensayos son utilizados para evaluar la actividad antioxidante en frutos¹.

En base a lo anterior, se ajustó la metodología de TBARS para aplicarla *in vitro* a muestras de eritrocitos humanos en lugar del cerebro de rata², se seleccionaron los extractos de acetato de etilo y acetona de epidermis de tejocote en base a estudios previos³ que demostraron que estos extractos eran los más eficientes con un porcentaje de inhibición de lipoperoxidación mayor al 80% para cada extracto, inicialmente se realizó el experimento con el mismo inductor al estrés oxidativo (FeSO₄) y proporcionándole un tratamiento adecuado a la sangre, sin embargo, los resultados no fueron satisfactorios ya que se obtenía un porcentaje de inhibición de lipoperoxidación negativo, se decidió cambiar de inductor al estrés por AAPH (2,2'-Azobis(2-metilpropionamida) di-hidrocloruro) a diferentes concentraciones, usando diversos diluyentes para los extractos, se agregó un inhibidor de la enzima catalasa (azida de sodio) presente en la sangre ya que se conoce que actúa como defensa antioxidante, los extractos se trabajaron a diferentes concentraciones y finalmente también se extrajo la hemoglobina rompiendo la membrana de los eritrocitos por medio de PBS a un pH más alcalino (7.4 a 8.0) obteniendo así células fantasmas.

Exposición

De 6.25 kg de Tejocote se obtuvo 423.6 g de epidermis fresca de la cual al liofilizarla se obtuvo 181.81 g. Se utilizaron 30 g de epidermis liofilizada y se usaron 300 mL para obtener los extractos, se inició con *n*-hexano, diclorometano, acetato de etilo, acetona, etanol y metanol para la misma muestra biológica de manera secuencial. Se obtuvieron 762.5 mg y 476.5 mg de extracto de acetato de etilo y acetona respectivamente.

Inicialmente se tomaron muestras sanguíneas de 12 hombres de 20-30 años de diferentes tipos de sangre, siendo 3 de ellos del tipo O+ mostrando los mejores resultados, por lo que se trabajó únicamente con muestras del tipo de sangre O+ de tres individuos con previo consentimiento informado.

Los mejores porcentajes de inhibición de la lipoperoxidación en eritrocitos humanos fueron usando el AAPH 600 mM como inductor más adecuado, concentraciones de 50 y 100 mg/L del extracto para esta metodología, con células fantasma (eritrocitos sin hemoglobina) a concentraciones de trabajo de 5.73% v/v. En la tabla 1 se muestran los mejores resultados bajo las condiciones experimentales antes mencionadas.

Tabla 1: Comparación de los extractos y el antioxidante puro

	Acetato de Etilo	Acetona	Quercetina
Conc. extractos mg/L	% de inhibición	% de inhibición	% de inhibición
10	34.67 ± 1.427	31.346 ± 1.461	37.86 ± 0.701
30	37.813 ± 2.575	35.26 ± 2.278	36.61 ± 0.661
50	46.736 ± 1.155	47.913 ± 3.462	37.19 ± 1.988
100	49.973 ± 2.795	39.03 ± 1.412	42.313 ± 3.028
1000	34.063 ± 2.546	34.563 ± 3.035	59.843 ± 2.009

Discusión de Resultados

Se realizaron 14 pruebas con diferentes características entre las principales, encontramos la utilización de eritrocitos totales (eritrocitos que contenían la hemoglobina en su interior y eritrocitos sin hemoglobina, células fantasmas). Se usaron diferentes tipos de inductores en diferentes concentraciones (FeSO₄ 10 µM, AAPH 200, 400, 600, 1000 y 2000 mM), una mezcla de estos inductores (AAPH 600 mM + FeSO₄ 10 µM, FeSO₄ 10 µM + H₂O₂ 500 µM, FeSO₄ 10 µM + H₂O₂ 1000 µM y también H₂O₂ + 2000 µM en relación 1:1 al momento de agregar el inductor), diferentes volúmenes de eritrocitos (se realizaba el conteo de proteínas por medio del método de Lowry, se trabajó con 150 µL de eritrocitos sin diluir modificando el volumen de trabajo, se diluyeron los eritrocitos en una relación de 1:5 es decir a 1mL de eritrocitos y se le agregaban 5 mL de PBS, se calculó el porcentaje al que se trabajaba y se llevó a un porcentaje de 5.73, 3.18 y 1.91% de eritrocitos en el volumen final), respecto a los extractos; se utilizaron diferentes concentraciones (10, 30, 50, 100 y 1000 ppm), diferentes vehículos como etanol y DMSO, y también a algunas de estas pruebas se le agrego al PBS azida de sodio (NaN₃) 7.8 mM para inhibir la acción de la catalasa.

Materias y Métodos

Material de laboratorio como: Balanza analítica, rotavapor, lector de Elisa, micropipetas, centrifuga, incubadora y material de vidriería en general.

Para eritrocitos con hemoglobina Se coloca la sangre directamente en los tubos vacutainer con EDTA y se agita vigorosamente durante 10 segundos, se centrifugan los tubos a 3000 rpm durante 3 minutos, se separa la fracción de plasma de los eritrocitos y se le retiran las células blancas. Se lavan agregándole a los eritrocitos PBS (pH 7.4 relación 1:1) se agita vigorosamente y se centrifuga a 3000 rpm durante 3 minutos (3 veces), en cada lavado (3 lavados) se retira la parte superior (sobrenadante) para dar paso a la siguiente lavado.

Para células fantasma de eritrocitos (metodología que se siguió para obtener los resultados de esta investigación) En el 3er lavado (de la metodología anterior) se lava ahora con PBS (pH 8.0 - 4 veces) para asegurar que se ha extraído la mayor cantidad de hemoglobina de los eritrocitos y se deja con PBS 2 horas para asegurar la salida de toda la hemoglobina de los eritrocitos. Posteriormente se vuelve a lavar con PBS (pH 7.4 - 2 veces), si no se utilizan inmediatamente las células fantasmas se refrigeran a 6° C.

Cuenta de proteínas por el método de Lowry y ajuste a la concentración deseada Se realiza el conteo para ajustar el contenido de proteínas de las muestras obtenidas de los eritrocitos (con hemoglobina o células fantasmas) a una concentración de 2.666 mg/mL, esto nos permite asegurar la cantidad de lípidos a los que se expondrá a la lipoperoxidación.

Inducción de estrés oxidante con AAPH a 600 mM

Se coloca por triplicado 375 µL de eritrocitos (2.666 mg prot. /mL) en tubos Eppendorf de 1.5 mL. Agregar 50 µL de EDTA 10 µM disuelto en PBS (concentración final 1 µM). Adicionar 25 µL de la muestra (20 veces más concentrada), incubar 30 minutos a 37 °C con agitación orbital. Agregar 50 µL AAPH a una

concentración de 600 mM (preparar al momento). Incubar 1 hora a 37 °C con agitación orbital. Agregar 500 µL de reactivo TBA (ácido tiobarbitúrico-ácido tricloroacético 1:1). Incubar 50 minutos en baño de agua a 90 °C. Centrifugar 5 minutos a 12,000 rpm. Tomar de cada tubo 200 µL de sobrenadante y colocarlo en un pozo de la placa de 96 pozos. Medir absorbancia a 540 nm e interpolar los valores en la curva estándar para obtener la concentración de TBARS en solución. (concentración µM)

$$\text{TBARS } (\mu\text{M}) = \frac{A_{540\text{nm}} + 0.07386}{0.09042}$$

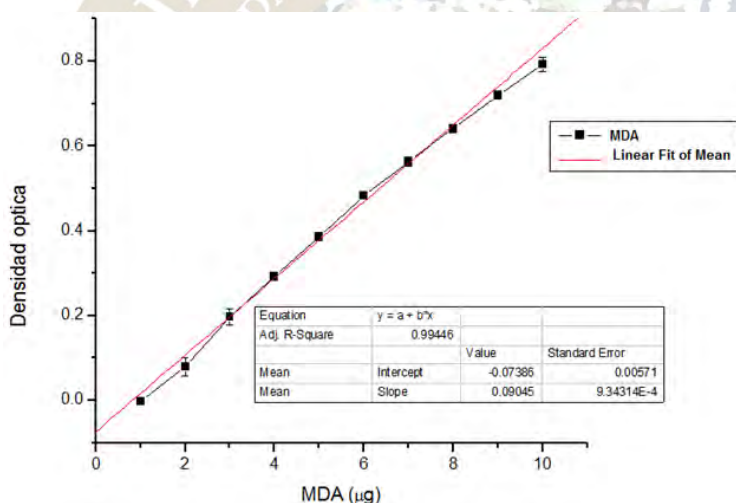
Para calcular el % de inhibición (Se calcula con la concentración µM) es por la siguiente ecuación:

Ecuación $(C - E / C) \times 100$, donde C (Control) es el promedio de la densidad óptica del AAPH + vehículo.

Calculo de % de inhibición de TBARS

Interpolar los valores obtenidos, en la curva estándar de Malondialdehído (Grafica1) generado a partir de Tetrametoxipropano, para obtener el contenido de TBARS en solución.

Grafica 1: Curva estándar de malondialdehído



Conclusiones

En base a la cuantificación de malondialdehído en el experimento, comparado con una curva patrón realizada con anterioridad, el porcentaje de inhibición de la lipoperoxidación en la membrana celular de los eritrocitos humanos por los extractos de acetato de etilo fue de 49.9% a 100 mg/L, para acetona de 47.91% a 50 mg/L y en el caso de quercetina fue de 59.84% a 1000 mg/L. Finalmente, los extractos de tejocote ayudan a proteger la membrana del eritrocito por lo que podría utilizarse como un complemento en el tratamiento de diversas enfermedades en donde la etiología es la sobreproducción de radicales libres.

Bibliografía

- 1.-Méndez-Iturbide Daniel, Banderas-Tarabay José Antonio, Nieto-Camacho Antonio, Rojas- Chávez Agustina and García-Meza Maria G. Antioxidant capacity of extracts from hawthorn (*Crataegus mexicana*) skin. *Afr. J. Food Sci.* 2013, 7(6), 150-158.
- 2.-Banderas-Tarabay José Antonio, Cervantes-Rodríguez Margarita, Grada-Sánchez Miriam, Espíndola-Lozano Marlen, Cuevas-Romero Estela, Navarro-Ocaña Arturo, and Méndez-Iturbide Daniel. Antioxidant-mediated protective effect of hawthorn (*Crataegus mexicana*) peel extract in erythrocytes against oxidative damage. *Afr. J. Food Sci.* 2015, 9(4), 208-222.
- 3.-Banderas-Tarabay José Antonio, Cervantes-Rodríguez Margarita, Méndez-Iturbide Daniel. Biological properties and antioxidant activity of hawthorn *Crataegus mexicana*. *J Pharmacogenomics Pharmacoproteomics* 2015, 6:3

EVALUACIÓN ANTIFÚNGICA Y CONTENIDO FENÓLICO EN TRES ESPECIES DE DATURA (*D. STRAMONIUM*, *D. INNOXIA* Y *D. DISCOLOR*) DE MÉXICO

Lucía Barrientos Ramírez¹, José Salamanca Delgadillo¹, J. Jesús Vargas Radillo¹

Departamento de Madera, Celulosa y Papel. Universidad de Guadalajara

Las Agujas, Nextipac, km.15.5 carr. Nogales, Zapopan, Jal.

C.P. 45100 Correo:lbarrien@dmcyp.cucei.udg.mx

Resumen

El género *Datura* presenta gran cantidad de metabolitos secundarios, entre los cuáles los más estudiados han sido los alcaloides en el género *stramonium*, sin embargo en este trabajo se han estudiado dos especies más, que contienen gran cantidad de compuestos fenólicos en el extracto metanólico se obtuvieron los mayores resultados 4.6903 y *D. innoxia* 4.1773 y 2.3923 para *D. discolor*, la cantidad de taninos fue mayor en *stramonium* con 5.644 mg/L en metanol. Debido a estos resultados podemos determinar que estas especies pueden ser alternativas de uso económico.

Introducción

La familia *Solanácea* integra algunos grupos taxonómicos de interés económico, con aplicaciones en sectores como el farmacéutico y alimenticio. Dentro de esta familia se encuentra el género *Datura spp* integrado por 13 especies el género, identificado principalmente por las propiedades tóxicas. Se considera a las especies del género *Datura* como plantas indeseables, o maleza en los sistemas agroindustriales, pero cabe destacar que el uso en la medicina tradicional o herbolaria es vigente y está envuelto en prácticas rituales de diversas culturas en distintos momentos de la historia, se emplea cotidianamente en la herbolaria tradicional de pueblos y etnias distribuidas desde América hasta Australia (Aqib, 2014). Las propiedades terapéuticas que se asocian a este género derivan de la producción de sustancias químicas presentes en los órganos de las plantas llamados metabolitos secundarios, Estos compuestos ejercen efectos sobre otros organismos en base a las características químicas que poseen, lo cual ofrece propiedades específicas bajo condiciones especiales, la producción de estos compuestos puede ser inducida por factores bióticos como la competencia con otras plantas (alelopatía), la defensa contra el ataque de insectos, bacterias, nematodos, hongos o virus y en respuesta a cambios abióticos como temperatura, luz, humedad y altitud. (Dheeba, 2014).

Entre algunos MS determinados en el género *Datura* podemos mencionar fenoles, terpenoides, saponinas, flavonoides, alcaloides que han sido estudiados y que se consideran de gran interés pero no son los únicos que presentan, otro grupo de importancia son los polifenoles, La importancia de este trabajo es evaluar las diferencias del efecto fungicida de los extractos acuosos, metanólico y etéreo de las hojas de tres especies del género *Datura* (*D. stramonium*, *D. innoxia* y *D. discolor*) sobre el hongo fitopatógeno *Fusarium oxysporum f. sp. melonis*, mediante cultivo in vitro, incluyendo la determinación espectrofotométrica de polifenoles totales, flavonoides y taninos en dichos extractos (Aqib, 2014)., En este estudio se utilizará el hongo *Fusarium oxysporum*, esto es debido al poder antifúngico que presentan estas especies, La aplicación de fungicidas sintéticos para el control de este patógeno genera cepas resistentes, deteriora el ambiente agrícola donde se aplican, aumenta los costos de producción y genera dependencia económica incrementando el riesgo a la salud de los trabajadores del campo. Ante esta problemática se han abordado alternativas económicas y benéficas para el ambiente, como la evaluación de la actividad fungicida de extractos de diferentes plantas para el control biológico de distintas especies del género *Fusarium spp* en algunos casos encontrando inhibición en el desarrollo del micelio por los compuestos presentes en dichos extractos

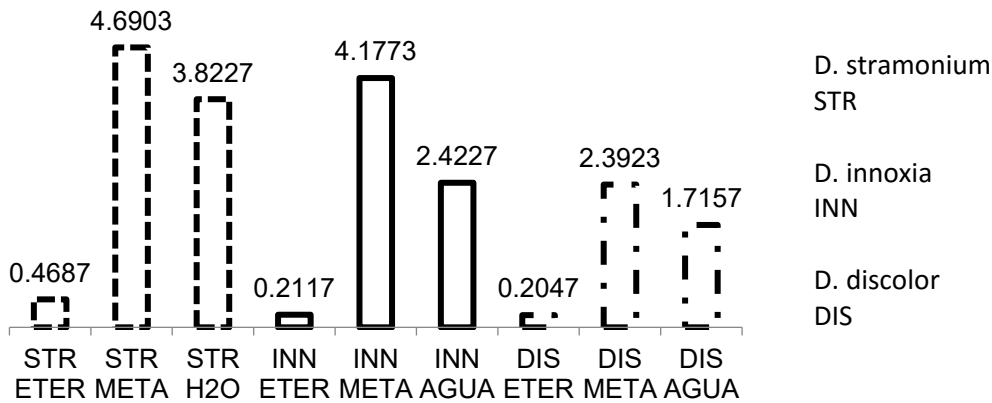
Resultados y Discusión

En el rendimiento de los extractos, la cantidad de sólidos muestran una mayor cantidad obtenida con solventes como metanol y agua en muestras de los extractos hojas correspondientes a *D. estramonio* y *D.*

innoxia, siendo el metanol el que presenta mayor capacidad de arrastre, mientras que el solvente éter de petróleo extrajo la menor cantidad de sólidos en las tres muestras. (Solomón, 2015). Caso particular se presente en las hojas de *D. discolor* donde el solvente con mayor cantidad de sólidos es el agua.

La determinación de Polifenoles totales muestra que en extracto en metanol la especie *stramonium* tiene 4.6903 mg/L, y 3.8227 en agua así como para *D.innoxia* en metanol obtuvo 4.1773 mg/L y en agua 2.4227mg/L, *D. discolor* obtuvo 2.3923 en metanol y en agua 1.7157mg/L

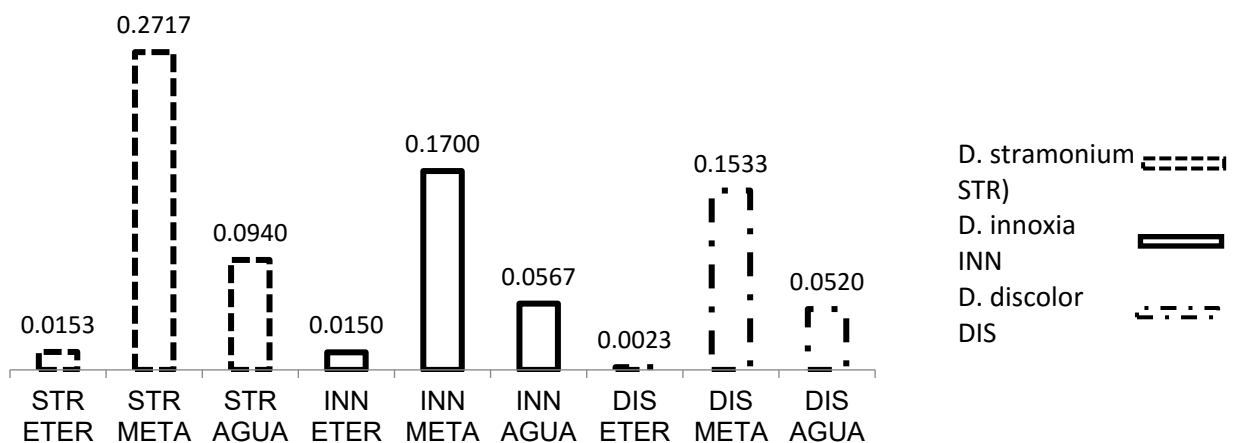
Poifenoles totales en extractos expresados en mg/L



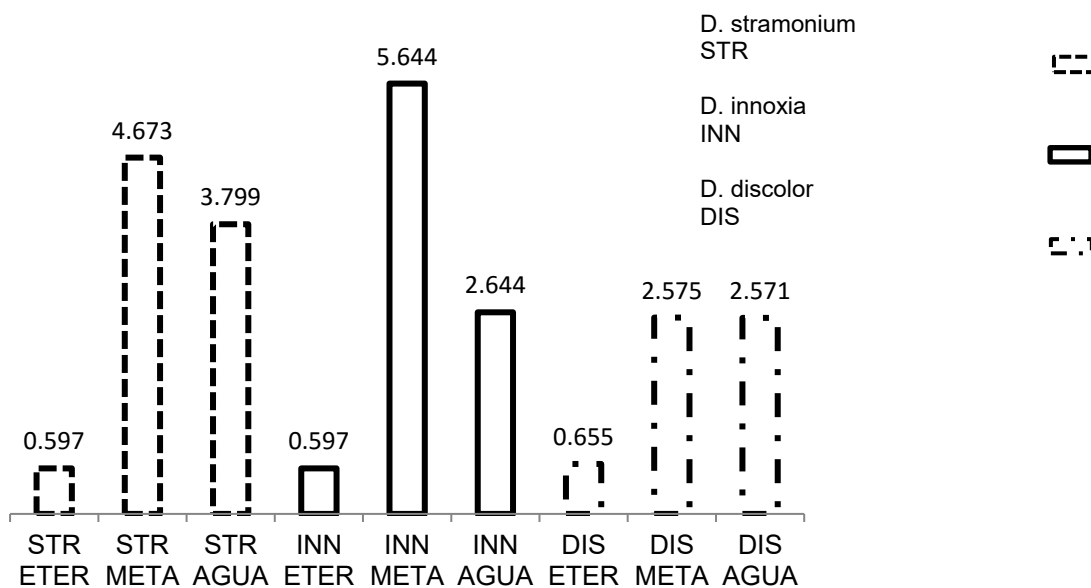
En flavonoides

Para la cuantificación de los flavonoides los resultados presentados son para *D.stramonium* presentó 0.2717 para metanol así como para *D. innoxia* 0.1700 para metanol y 0.1533 mg/L en éter no presentaron valores significativos pero para agua presentaron 0.0940 para *stramonium* 0.0567 para *D. innoxia* y 0.0520 mg/L. cabe señalar que para la especie *discolor* presentó en agua 0.0520 mg/L porcentaje mayor que para los otros compuestos.

Flavonoides totales en extractos expresados en mg/L



Taninos totales en extractos expresados en mg/L



Los taninos presentaron la mayor concentración en *D. innoxia* con 5.644 y 4.673mg/L en metanol así como no se encontró diferencia significativa en *D. discolor* tanto en metanol como agua. Los polifenoles mostraron mayor cantidad en los solventes de agua y metanol no así en el solvente de éter que no mostró una diferencia significativa. Respecto a los flavonoides el género *D. innoxia* presentó un porcentaje aceptable de este compuesto

Material y métodos

Las especies se colectaron de un predio rural sobre la carretera Tepic-Guadalajara km 15 coordenadas 20.719719, -103.482141, se obtuvo la planta completa incluyendo raíz, tallo, hoja, flores, fruto y semilla. Se identificó en el Instituto de Botánica, Herbario IBUG del Departamento de Botánica y Zoología. Del CUCBA, de la Universidad de Guadalajara, con referencia a los especímenes almacenados en dicho herbario *D. discolor* Bernh. (123476), *D. innoxia* P mil. (5025), *D. stramonium* L. (19303). Se retiraron las hojas manualmente y se guardaron envueltas dentro de bolsas de plástico en un refrigerador Las plantas presentaban fructificaciones con semilla expuesta y floración al momento de la recolección., las hojas de cada planta se molieron y tamizaron con una malla de 1mm (se pesaron 30 gramos de cada especie, se maceraron en 300 ml de cada solvente esto es extracciones secuenciales, iniciando con éter etílico, seguido metanol y finalmente con agua destilada, durante 72 horas. en cada ocasión al cambio de solvente, se concentró en un roto evaporador a 40 °C en vacío hasta obtener 250 mL de solución.

Los polifenoles se determinaron con el método de Folin-Ciocalteu se ensayó con la concentración correspondiente a 0,20, 40, 60, 80 y 100 partes por millón de una solución patrón de ácido gálico con una concentración de 100 mg en 100mL de agua destilada, se realizó una curva de calibración, Para la determinación espectrofotométrica de los Flavonoides se empleó la técnica de cloruro de aluminio la cual requiere la preparación de una curva de calibración empleando una solución patrón de Quercitina a diferentes concentraciones previamente establecidas (20, 40, 60, 80 y 100 partes por millón) contra la cual se compara la reacción colorimétrica de los compuestos presentes en la muestra a evaluar. Para la determinación de taninos totales, se realizó con ácido tánico en 10 mililitros de agua destilada. De la cual se tomaron alícuotas de 20, 40 60, 80 y 100 microlitros, la absorbancia en medida fue de 700 nanómetros

de cada estándar, obteniendo una curva de calibración contra la cual se midieron las muestras de cada extracto.

Conclusión:

Los rendimientos de estas especies fueron mayores en los solventes con metanol, seguido con agua, Los polifenoles mostraron mayor cantidad en los solventes de agua y metanol no así en éter que no mostró una diferencia significativa. Respecto a los flavonoides el género *D. innoxia* presentó un porcentaje aceptable de este compuesto. La cantidad de taninos que presentó *innoxia* fue la que presentó mayor cantidad en metanol.

Bibliografía

1. Aqib Sayyed, et al. 2014. Phytochemistry, pharmacological and traditional uses of *Datura stramonium* L. review. Journal of Pharmacognosy and Phytochemistry 2014; 2 (5): 123-125.
2. Dheeba. et al. 2014. Comparison of Herbicidal Activity of *Datura metel* L. and *Nerium oleander* on the Weed, *Parthenium hysterophorus* in Green Gram Crop Natl. Acad. Sci. Lett. (May–June 2014) 37(3):269–274.
3. Solomon, G. 2015. Preliminary Phytochemical Screening and in vitro Antimicrobial Activity of *Datura stramonium* Leaves Extracts Collected from Eastern Ethiopia. International. Research Journal of Biological Sciences Vol. 4(1), 55-59.
- 4.-.Kagale, et al. 2004. Antimicrobial activity and induction of systemic resistance in rice by leaf extract of *Datura metel* L. against *Rhizoctonia solani* and *Xanthomonas oryzae pv. oryzae*. Physiological and Molecular Plant Pathology 65 (2004) 91–100.



2016
Pachuca, Hidalgo

51º Congreso Mexicano de Química
35º Congreso Nacional de Educación Química

KAURENOS AISLADOS DE *LASIANTHAEA AUREA*

Rosalba Cruz-Corona¹, Ana K. Villagómez-Guzmán¹, Mario A. Gómez-Hurtado¹, Gabriela Rodríguez-García¹, Carlos M. Cerda-García-Rojas², Pedro Joseph-Nathan², Rosa E. del Río¹

¹Instituto de Investigaciones Químico Biológicas, Edificio B1, Ciudad Universitaria, Morelia, Michoacán 58030. Correo e: ndelrio@umich.mx

²Departamento de Química, Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del Instituto Politécnico Nacional, Apartado 14-740, Ciudad de México, 07000.

La *Lasianthaea aurea*, comúnmente llamada hierba del cangro o té de llano, pertenece a un género poco explorado químicamente. Esta especie forma parte de la familia de las Asteráceas y es endémica de México en donde se ha encontrado en la zona Centro-Occidente. Del extracto hexánico de la raíz se aislaron dos diterpenos con esqueleto de kaureno, cuyas estructuras se determinaron como ácido kaurenoico y ácido peryménico mediante sus datos espectroscópicos de RMN y por difracción de rayos X del segundo compuesto. Se discute la reasignación total del espectro de RMN de ¹³C del ácido peryménico.

INTRODUCCIÓN

El género *Lasianthaea* pertenece a la familia Asteraceae. Durante muchos años este grupo se consideraba como parte integral del género *Zexmenia*, actualmente subdividido en varios géneros. *L. aurea* (sinonimias *Wedelia aurea*, *Zexmenia aurea*, *Verbesina aurea*, *Telesia aurea*) es una planta herbácea perenne de hasta 60 cm de alto¹ que crece abundantemente en Michoacán y se conoce comúnmente como hierba del cangro o té de llano. Esta especie no cuenta con estudios químicos o biológicos. Los estudios realizados a otras especies de este género describen la presencia de sesquiterpenos y kaurenos. Estos últimos representan un grupo importante de diterpenos tetracíclicos ya que poseen un amplio espectro de actividad biológica como antiinflamatorios, antibacterianos, antifúngicos, antimaláricos, leishmanicidas y antiprotozoarios²⁻⁵.

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Del primer extracto hexánico de la raíz de *Lasianthaea aurea* se tomó una pequeña muestra para medir su espectro de RMN de ¹H y observar de manera preliminar la composición y abundancia de los compuestos presentes. En este espectro se detectaron señales características de terpenos de manera abundante. La purificación se llevó a cabo por cromatografía en columna para dar cristales del ácido kaurenoico (**1**). Su espectro de RMN de ¹H mostró dos señales simples características de hidrógenos vinílicos en δ 4.80 (H-17a) y δ 4.74 (H-17b) típicas de un doble enlace exocíclico. En δ 2.64 se encontró una señal triple ancha correspondiente a un hidrógeno alílico (H-13) con $J = 4.0$ Hz; de δ 2.16 a δ 0.81 se encontraron señales de hidrógenos alifáticos y adicionalmente, se observaron dos señales simples de metilos terciarios CH₃-18 y CH₃-20 en δ 1.24 y δ 0.95 respectivamente.

En el espectro de RMN de ¹³C se observaron 20 señales que son características de un diterpeno; destacaron las señales en δ 184.8 (C-19) debida al carbonilo del ácido y en δ 155.8 C-16 y δ 103.0 C-17 se observaron dos señales pertenecientes a carbonos sp². En δ 57.0, δ 55.1 y δ 43.8 se observaron las señales de los carbonos metínicos C-5, C-9 y C-13 respectivamente. Las señales de los grupos metilos se observaron en δ 28.9 y δ 15.6 asignadas a C-18 y a C-20, respectivamente, y cuya multiplicidad fue corroborada por el experimento DEPT. En la región de δ 50.0 a δ 18.0 se observó el resto de las señales de la estructura. Los datos físicos y espectroscópicos obtenidos fueron comparados con los datos reportados para el ácido *ent*-kaur-16-en-19-oico conocido como ácido kaurenoico (**1**)⁶.

Continuando con la cromatografía del extracto hexánico de raíz, se obtuvo el ácido peryménico (**2**). En el espectro de RMN de ¹H se observó una señal cuádruple ancha en δ 6.04 correspondiente a hidrógenos vinílicos (H-3', $J = 7.2$ Hz), en δ 4.79 una señal simple ancha base de éster asignada a H-15, en δ 3.11 y 2.76 se observan dos señales dobles que características de hidrógenos base de epóxido H-17a y H-17b con $J = 5.3$ Hz, en δ 2.18 una señal doble ancha con $J = 12.9$ Hz correspondiente a H-3a, en δ 1.97 y δ 1.91 se observaron las señales de los metilos vinílicos y de δ 2.04 a δ 0.85 se observaron el resto de las señales. La presencia de la señal cuádruple del hidrógeno vinílico y los metilos vinílicos indicaron la existencia de un

grupo angelato. En el espectro de RMN de ^{13}C se observaron 25 señales confirmando la presencia de un diterpeno funcionalizado con un grupo angelato, destacando las siguientes señales: en δ 184.1 (C-19) y δ 167.9 (C-1') señales características de un carbonilo de ácido y de un carbonilo de éster conjugado respectivamente; en δ 137.4 (C-3') y δ 128.0 (C-2') se observaron señales de carbonos vinílicos del angelato, en δ 81.9 se encontró la señal de un carbono base de éster asignado a C-15, en δ 66.4 y δ 49.7 las señales de los carbonos cuaternario C-16 y metileno C-17 del anillo de epóxido. La asignación total del espectro de RMN de ^{13}C fue corroborado por el experimento HMBC. La comparación de los datos de RMN de ^{13}C de este compuesto con los del ácido peryménico (2) aislado de *Polymnia sonchifolia*⁷ y *Chromolaena odorata*³, mostraron diferencias por lo que estos desplazamientos deben ser corregidos. La asignación del fragmento del grupo angelato fue corroborado con datos de la literatura⁸.

PARTE EXPERIMENTAL

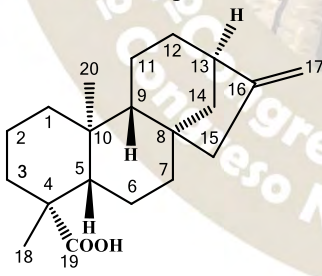
Material vegetal

La especie de *Lasianthaea aurea* fue colectada en el km 3.5 a la orilla de la carretera Tiripetío-Villa Madero, Michoacán durante julio de 2014 e identificada por el Dr. Jerzy Rzedowski del Instituto de Ecología de Pátzcuaro, A.C.

Extracción y aislamiento

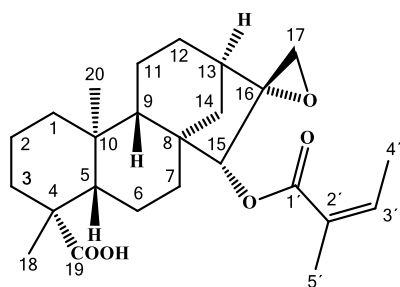
Un lote de 405 g de raíz seca y triturada se maceró a temperatura ambiente durante tres días con 1.5 L de hexanos como disolvente, pasado este tiempo, se filtró y se concentró en rotavapor. Este procedimiento se realizó en tres ocasiones para la obtención de los tres extractos hexánicos, obteniendo en total 39 g del extracto. Una muestra de 20 g se purificó por cromatografía en una columna de 4 cm de diámetro empacada hasta una altura de 12 cm con gel de sílice como fase estacionaria y mezclas de hexanos-acetato de etilo en orden ascendente de polaridad como eluente. De las fracciones 14-40 eluidas con hexanos-acetato de etilo 19:1 se obtuvieron cristales blancos con p.f. 175-177 °C correspondientes al diterpeno 1 con rendimiento de 24%, mientras que de las fracciones 52-66 eluidas con hexanos-acetato de etilo 4:1 se obtuvo el diterpeno 2 con un rendimiento de 1.7%. La cromatografía fue monitoreada por cromatografía en capa fina.

Ácido kaurenico o *ent*-kaur-16-en-19-oico (1)

Cristales blancos, punto de fusión: 175-177 °C; $[\alpha]_{589} -104$, $[\alpha]_{578} -108$, $[\alpha]_{546} -123$, $[\alpha]_{436} -207$, $[\alpha]_{365} -322$ (*c* 1, CHCl_3) a 25 °C; literatura $[\alpha]_{589} -105.20$ (*c* 0.102, CHCl_3) a 20 °C⁹.

 RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3), δ 4.80 (1H, s, H-17a), 4.74 (1H, s, H-17b), 2.64 (1H, ta, $J = 4.0$ Hz, H-13), 2.16 (1H, da, $J = 14.6$ Hz, H-3a), 2.05 (2H, m, H-15), 1.99 (1H, d, $J = 11.0$ Hz, H-14a), 1.90 (1H, m, H-1a), 1.86 (1H, m, H-2a), 1.82 (2H, m, H-6), 1.62 (1H, m, H-12a), 1.58 (2H, m, H-11), 1.51 (2H, m, H-7), 1.46 (1H, m, H-12b), 1.24 (3H, s, H-18), 1.13 (1H, dd, $J = 11.0, 4.6$ Hz, H-14b), 1.08 (1H, m, H-5a), 1.60 (1H, dda, $J = 10.6, 4.3$ Hz, H-9), 1.01 (1H, m, H-3b), 0.95 (3H, s, H-20), 0.88 (1H, m, H-5b), 0.81 (1H, td, $J = 13.3, 4.0$ Hz, H-1b). RMN ^{13}C (100 MHz, CDCl_3) δ 184.8 (C, C-19), 155.8 (C, C-16), 103.0 (CH_2 , C-17), 155.8 (CH, C-16), 57.0 (CH, C-5), 55.1 (CH, C-9), 48.9 (CH_2 , C-15), 44.2 (C, C-8), 43.8 (CH, C-13), 43.7 (C, C-4), 41.3 (CH_2 , C-7), 40.7 (CH_2 , C-1), 39.7 (CH_2 , C-14), 39.6 (C, C-10), 37.7 (CH_2 , C-3), 33.1 (CH_2 , C-12), 28.9 (CH_3 , C-18), 21.8 (CH_2 , C-6), 19.1 (CH_2 , C-2), 18.4 (CH_2 , C-11), 15.6 (CH_3 , C-20). EMIE m/z 302 $[\text{M}]^+$ (calculado para $\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{O}_2$, 302 g/mol).

Ácido peryménico o 15 α -angeloiloxi-16 α ,17-epoxi-*ent*-kauran-19-oico (2)

Cristales blancos, punto de fusión: 235-237 °C; $[\alpha]_{589} -47$, $[\alpha]_{578} -48$, $[\alpha]_{546} -55$ (c 1, CHCl₃) a 25 °C;



literatura $[\alpha]_{589} -61$ (c 0.8, hexanos/acetato de etilo 4:1) a 24 °C³.

RMN ¹H (300 MHz, CDCl₃), δ 6.04 (1H, q, $J = 7.2$, H-3'), 4.79 (1H, sa, H-15), 3.11 (1H, d, $J = 5.3$ Hz, H-17a), 2.76 (1H, d, $J = 5.3$ Hz, H-17b), 2.18 (1H, da, $J = 12.9$ Hz, H-3a), 2.04 (1H, m, H-14a), 1.97 (3H, dd, $J = 7.3, 1.5$ Hz, H-4'), 1.92 (1H, m, H-1a), 1.91 (2H, m, H-6), 1.91 (3H, m, H-5'), 1.89 (1H, m, H-2a), 1.88 (1H, m, H-13), 1.86 (1H, m, H-7a), 1.84 (1H, m, H-6b), 1.81 (1H, m, H-11a), 1.75 (1H, m, H-14b), 1.61 (1H, m, H-11b), 1.57 (2H, m, H-12), 1.47 (1H, m, H-2b), 1.31 (1H, m, H-7b), 1.25 (3H, m, H-18), 1.23 (1H, m, H-9), 1.11 (1H, m, H-5), 0.99 (3H, m, H-20), 0.85 (1H, m, H-1b). RMN ¹³C (75 MHz, CDCl₃) δ 184.1 (C, C-19), 167.9 (C, C-1'), 137.4 (CH, C-3'), 128.0 (C, C-2'), 81.9 (CH, C-15), 66.4 (C, C-16), 56.7 (CH, C-5), 52.9 (CH, C-9), 49.7 (CH₂, C-17), 47.8 (C, C-8), 43.6 (C, C-4), 41.2 (CH, C-13), 40.6 (CH₂, C-1), 39.8 (C, C-10), 37.6 (CH₂, C-3), 36.5 (CH₂, C-14), 35.4 (CH₂, C-7), 28.9 (CH₂, C-12), 28.9 (CH₃, C-18), 20.8 (CH₂, C-6), 20.7 (CH₃, C-5'), 19.8 (CH₂, C-11), 19.0 (CH₂, C-2), 15.9 (CH₃, C-20), 15.7 (CH₃, C-4').

CONCLUSIONES

Del estudio químico de los extractos hexánicos de raíz de *Lasianthaea aurea* se logró la separación e identificación del ácido kaurenoico (**1**) en buenos rendimientos y ácido peryménico (**2**). Cabe destacar que este es el primer estudio químico realizado a la especie *Lasianthaea aurea*. La asignación del espectro de RMN de ¹³C del ácido peryménico (**2**) fue soportada por estudios en 2D.

BIBLIOGRAFÍA

1. Rzedowski J, Calderón de Rzedowski G, Carrillo-Reyes P, (2011) Flora del Bajío y de Regiones Adyacentes, *INCOL*, 172: 1-100.
2. Anselmo P, Braga A, Batista R (2007) Occurrence, biological activities and synthesis of kaurane diterpenes and their glycosides, *Molecules*, 13: 455-483.
3. Pascal W, Kamdem R, Ali Z, Anjum S, Begum A, Oluyemisi O, Khan S, Ngadjui B, Etoa XF, Choudhary MI (2011) Kaurane-type diterpenoids from *Chromolaena odorata*, their X-ray diffraction studies and potent α -glucosidase inhibition of 16-kuren-19-oic acid, *Fitoterapia*, 82: 642-646.
4. Mottakin AKM, Chowdhury R, Haider MS, Rahman KM, Hasan CM, Rashid MA (2004) Cytotoxicity and antibacterial activity of extractives from *Wedelia calendulacea*, *Fitoterapia*, 75: 355-359.
5. Batista R, García P, Castro MA, del Corral JM, Speziali N, Varotti F, de Paula R, García-Fernández L, Francesch A, Feliciano A, Oliveira A (2013) Synthesis, cytotoxicity and antiplasmodial activity of novel ent-kaurane derivatives, *European Journal of Medicinal Chemistry*, 62: 168-176.
6. Safer S, Cicek SS, Pieri V, Schwaiger S, Schneider P, Wissemann V, Stuppner H (2011) Metabolic fingerprinting of *Leontopodium* species (Asteraceae) by means of ¹H NMR and HPLC-ESI-MS, *Phytochemistry*, 72: 1379-1389.
7. Kakuta H, Seki T, Hashidoko Y, Mizutani J, (1992) Ent-kaurenic acid its related compounds from glandular trichome exudate and leaf extracts of *Polymnia sonchifolia*, *Bioscience, Biotechnology, and Biochemistry*, 56: 1562-1564.
8. Joseph-Nathan P, Wesener JR, Günther H (1984) A two-dimensional NMR study of angelic and tiglic acid, *Organic Magnetic Resonance*, 22: 190-191.
9. Haraguchi SK, Silva AA, Vidotti, GJ, dos Santos PV, Garcia FP, Pedroso RB, Nakamura CV, de Oliveira CMA, da Silva CC (2011) Antitrypanosomal activity of novel benzaldehyde-thiosemicarbazone derivatives from kaurenoic acid, *Molecules*, 16: 1166-1180.

QUÍMICA DE RESTAURACIÓN Y ARTE (QRYA)

ANÁLISIS FÍSICOQUÍMICO APLICADO A LA RESTAURACIÓN Y CONSERVACIÓN DE LA ESCULTURA POLICROMADA

Orlando Martínez Zapata¹, Ignacio Castillo Gonzáles¹

1. Escuela Nacional de Conservación, Restauración y Museografía, Instituto Nacional de Antropología e Historia. Laboratorio de Físicoquímica, San Diego Churubusco 187, Coyoacán, Ciudad de México, C.P.: 04210.

orlando_martinez@inah.gob.mx

Resumen

En el presente trabajo se ocupa del estudio de los materiales constitutivos presentes en las esculturas de maderas policromadas pertenecientes a la época Novohispana, con el propósito de aportar información sobre la composición que guardan sus diferentes capas pictóricas. Para ello se utilizaron los análisis microquímicos, histoquímicos, por microscopía óptica y microscopía electrónica de barrido, acoplada con la espectroscopia de dispersión de energía de rayos X. La metodología se aplicó al caso de estudio de la Virgen de la Defensa, perteneciente a la catedral de Puebla, México.

Introducción

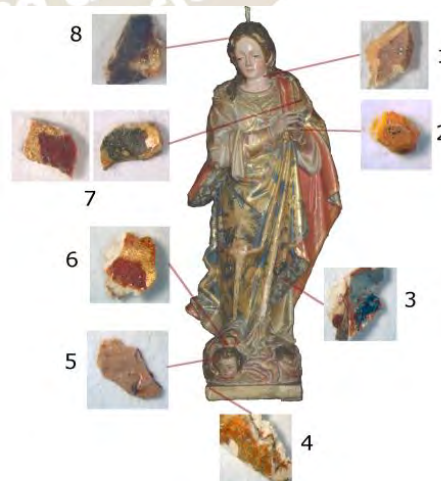
Una etapa esencial durante el proceso de restauración corresponde al análisis material de los bienes culturales, que puede involucrar un proceso de toma y análisis de los materiales del objeto de estudio. Esto sirve para obtener información sobre la composición, la técnica pictórica empleada, tener evidencia de deterioro a nivel microscópico o molecular y posteriormente aplicar las operaciones más adecuadas para su restauración. A partir de la información vertida en los tratados, el registro de contratos y contrataciones [1], es posible establecer relaciones históricas a partir de los resultados experimentales, y en algunos casos se llega a proponer una temporalidad y/o ubicación geográfica. En el caso de la escultura policromada Novohispana, se tiene documentada información sobre ciertos materiales y técnicas empleadas en la época. Sin embargo, el empleo de nuevos pigmentos y tecnologías, puede hacer que resulte compleja esta correlación.

En el presente trabajo se emplea una metodología para el estudio físicoquímico de diferentes materiales constitutivos, con el propósito de aportar datos de utilidad en el conocimiento sobre la composición química que guarda una escultura policromada. Para ello se utilizaron análisis microquímicos, histoquímicos, microscopía óptica (OM) y microscopía electrónica de barrido, acoplada con espectroscopia de dispersión de energía de rayos X (MEB-EDS). La metodología se aplicó al caso de estudio de la Virgen de la Defensa, perteneciente a la catedral de Puebla, México.

Procedimiento experimental

Previo a la restauración de la escultura, se realizó el registro y ubicación de la toma de diversas muestras de la policromía de la escultura. Las muestras estratigráficas se obtuvieron mecánicamente con escarpelo, la ubicación de estas zonas se muestran en la figura 1.

Figura 1. Vista frontal de la escultura Virgen de la Defensa y ubicación de las zonas analizadas.



Tratamiento previo de las muestras

Se inició con un registro fotográfico con lupa de las muestras, adquiriendo imágenes de las bases de preparación y capas pictóricas. Posteriormente, las muestras se dividieron en un número determinado de fragmentos para completar los estudios necesarios, en algunos casos los fragmentos se incluyeron en resina poliéster, obteniendo cortes transversales para su análisis por microscopía óptica y electrónica de barrido.

La identificación microquímica e histoquímica se realizó según Gettens [2]. Las reacciones químicas se agruparon de acuerdo al tipo de material, estos consistieron en la base de preparación, hojas metálicas y capa pictórica [3-4].

Los cortes estratigráficos se analizaron con un microscopio óptico petrográfico Leica DML, con luz reflejada en campo oscuro. Las imágenes se adquirieron con una cámara Leica DFC280, acoplada al microscopio. Los análisis por microscopía electrónica de barrido, se realizaron en un equipo Jeol modelo 6460 LV.

Resultados

A partir de los cortes estratigráficos, se determinó que actualmente la escultura conserva las encarnaciones originales del rostro y manos. Sin embargo, en la mayoría de los cortes estratigráficos analizados, se encontró evidencia de una primera policromía constituida por una base de preparación, bol y hoja de oro. Posteriormente se determinó que la policromía actual está compuesta por una segunda base de preparación, en algunos casos bol y hoja de oro, y en otras una segunda base de preparación y capa pictórica. Se encontró que el cabello inicialmente estaba dorado y posteriormente se cubrió con una policromía café. En la imagen 2 se muestra uno de los cortes transversales que presenta las dos policromías.

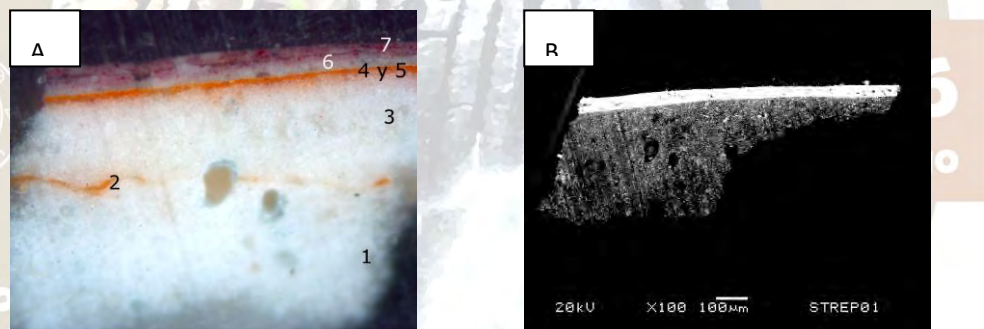


Figura 2. A) Análisis estratigráfico de la muestra 7: 1) primera base de preparación, 2) restos del primer de bol y dorado, 3) segunda base de preparación, 4 y 5) segundo bol y dorado, 6) capa de albayalde, 7) capa pictórica rosa. B) Imagen obtenida por MEB.

En la tabla 1 se muestran los resultados obtenidos por microquímica, histoquímica y EDS. Se encontró que la base de preparación está principalmente formada por sulfato de calcio (yeso blanco), en la base y en una zona del manto externo se identificó carbonato de calcio (cal). Se confirmó la presencia de oro en los restos de la primera policromía, como en la más reciente. Por otra parte, las pruebas histoquímicas indicaron la presencia de un aglutinante oleoso en la capa pictórica. Se identificó un aglutinante proteico en las bases de preparación, así como en la interface entre la base de preparación y la capa pictórica. En la policromía reciente se encontró que la cenefa contiene una mezcla de albayalde y azul de Prusia, el manto contiene minio. El verde es una mezcla entre oropimente, índigo y azul de Prusia.

Tabla 1. Resultados obtenidos de los análisis fisicoquímicos.

No.	Ubicación	Base de preparación	Hoja metálica	Aglutinante	Pigmento
1	Cuello	yeso++			ocre
2	Dedo			proteico*	
3	Cenefa	yeso++	bol rojo‡ y oro‡	oleoso*	azul de prusia++ y albayalde‡
4	Base	yeso y cal‡	bol rojo‡ y oro‡	oleoso*	
5	Encarnación ángel				bermellón‡ y albayalde‡
6	Rojo manto	yeso y cal‡	bol rojo‡ y oro‡	oleoso*	rojo minio‡
7	Tallo verde	yeso++	bol rojo‡ y oro‡	proteico*	índigo‡, oropimente‡, albayalde‡
7'	Flor roja		bol rojo‡ y oro‡		laca roja‡, negro de huesos‡, albayalde‡
8	cabello	yeso++	Bol rojo‡ y oro‡		

+: microquímica, *: histoquímica, ‡: MEB-EDS.

Discusión

A partir de los resultados obtenidos de los cortes estratigráficos, es posible establecer que la escultura fue intervenida, modificando gran parte de su apariencia. La presencia de una encarnación en cara y brazos, sugiere que ésta pudiera ser original. Al cotejar los resultados con datos históricos, se establece que al identificar azul de Prusia en el manto de la virgen, el repolicromado se realizó posterior a la segunda mitad del siglo XVIII [moles].

Por otro lado, para la obtención del color verde empleado en las decoraciones de hojas, se empleó una técnica, ya descrita por Cennini, mezclando oropimente, azul de Prusia e índigo [5]. Estas decoraciones también se localizan en el ropaje, indicando que se siguieron empleando técnicas descritas por los maestros del siglo XIV, en el que Cennino Cennini se formó.

Conclusiones

A partir del empleo de un determinado conjunto de técnicas fisicoquímicas, fue posible identificar los materiales empleados en la manufactura de una escultura que posiblemente se repolicromó a partir de la segunda mitad del siglo XVIII, fecha en que se generalizó el uso del pigmento azul de Prusia y que se identificó en parte del ropaje de la virgen. Sin embargo se siguió empleando la técnica del siglo XIV.

Bibliografía

- [1] R. J. Gettens. Identification of the materials of paintings. *Studies in Conservation* 11 (1966) 52-53.
- [2] B. Hasbach. Escultura policromada del siglo XVI en España. "El entierro de cristo", de Juan de Juni en Valladolid, España. Tesis de licenciatura. Escuela Nacional de conservación, restauración y Museografía, INAH, 1980.
- [3] Ma. L. Gómez. La restauración. Examen científico aplicado a la conservación de obras de arte. Tercera edición. Editorial Catedra. Madrid, 2002.
- [4] M. Matteni y A. Moles. La química en la restauración, los materiales del arte pictórico. Editorial Nerea. Primera edición, Sevilla, 2001.
- [5] C. Cennini. El libro del arte. Editorial Akal. Quinta edición, Madrid, 2010.

QUÍMICA INORGÁNICA(QINO)

SÍNTESIS DE COMPLEJOS DE Pt^{II} DERIVADOS DE 2-PIRIDIN-HIDROBENZOTIAZOLES
SUSTITUIDOS

a,¹ **Jesús Alberto Alvarez Hernández**, a,² Noemí Andrade López, a,³ José Guadalupe Alvarado Rodríguez, a,⁴ Simplicio González Montiel, b,⁵ Jorge A. López.

^a Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo. Área Académica de Química. Carretera Pachuca-Tulancingo, km. 4.5. Colonia Carboneras, Mineral de la Reforma, C.P. 42076. Hidalgo, México.

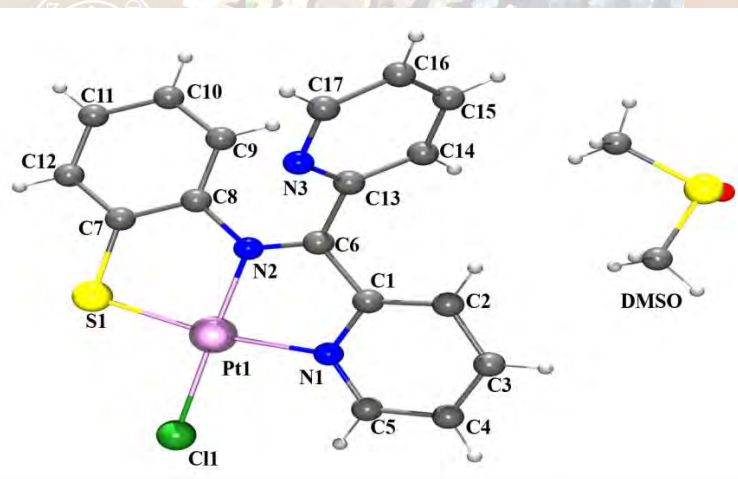
^b Departamento de Química, División de Ciencias Naturales y Exactas, Campus Guanajuato, Universidad de Guanajuato, Cerro de la Venada s/n, Col. Pueblito de Rocha. Guanajuato, Gto., C.P. 36040, México.

Correo electrónico: ¹ jaah_1988@hotmail.com; ² nandrade@uaeh.edu.mx; ³ jgar@ueh.edu.mx; ⁴ gmontiel@uaeh.edu.mx; ⁵ albinol@ugto.mx

Resumen

Los compuestos L^1-L^3 en presencia de $PtCl_2$ y a temperaturas elevadas presentaron la apertura del anillo hidrobenzotiazólico, originando que se coordinaran como una base Schiff desprotonada hacia Pt^{II} . Los datos de RMN en solución y en estado sólido por IR confirmaron la pérdida del protón del grupo NH. En los complejos tricoordinados obtenidos $L^1PtCl - L^3PtCl$, el modo de coordinación fue $\square^2N \square S$. La estructura molecular del complejo $L^1PtCl \cdot DMSO$ muestra la formación de dos anillos quelato de cinco miembros con una geometría local cuadrada distorsionada alrededor del ion Pt^{II} .

La estructura molecular de $L^1PtCl \cdot DMSO$ confirmó la obtención de un complejo tricoordinado, con la formación de dos anillos quelato de cinco miembros y en donde la geometría alrededor del ion Pt^{II} es cuadrada distorsionada, figura 1.



Antecedentes:

Las reacciones de condensación de aminas primarias y compuestos carbonílicos han sido utilizadas para la síntesis de bases de Schiff, ^{i, ii} las cuales son de interés en química de coordinación por su amplia versatilidad hacia la coordinación metálica. Sin embargo, cuando en las reacciones de condensación se utiliza el 2-aminotiofenol, el producto formado es el derivado hidrobenzotiazólico (forma de anillo) en lugar de la base de Schiff correspondiente (forma abierta). Asimismo, se ha reportado que los derivados hidrobenzotiazólicos en presencia de iones metálicos permiten obtener la base de Schiff coordinada ^{iii, iv, v} debido a que estos compuestos en solución pueden existir en equilibrio con su forma abierta. ^{vi, vii}

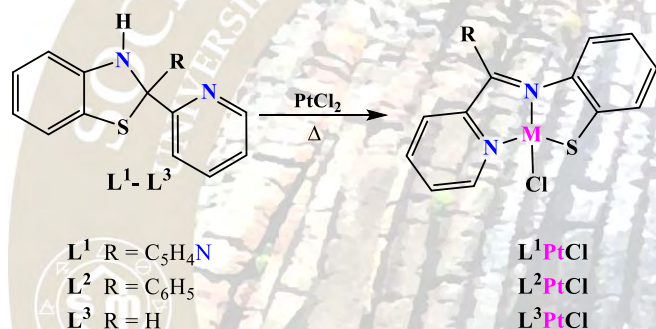
Los compuestos hidrobenzotiazólicos se han descrito como precursores para la formación de benzotiazoles a través de reacciones de oxidación catalizadas por Cu^{viii} y por pirólisis. ^{ix} Estos compuestos son utilizados

en la protección del grupo tiol ante la oxidación a su correspondiente disulfuro^x y se han usado, además, como agentes reductores de iminas.^{xi} Asimismo, los hidrobentotiazoles han sido utilizados en la obtención de compuestos para la detección fluorogénica de ácido hipocloroso, los que al oxidarse a su forma bentotiazólica desarrollan fluorescencia.^{xii}

Con base en los antecedentes mencionados y continuando con el estudio del comportamiento coordinante de compuestos nitrogenados hacia metales del grupo 10, en este trabajo se describe la capacidad coordinante de tres hidrobentotiazoles del tipo 2-piridin sustituidos [R = C₅H₄N (**L**¹); R = C₆H₅ (**L**²) y R = H (**L**³)] hacia Pt^{II}, los que actúan como ligantes tridentados aniónicos coordinados en su forma abierta (base de Schiff), esquema 1.

Discusión de resultados

Los complejos **L**¹PtCl – **L**³PtCl se obtuvieron de la reacción equimolar de **L**¹ – **L**³ con PtCl₂, utilizando acetonitrilo como disolvente, calentamiento y agitación constante. Los complejos metálicos se obtuvieron como sólidos estables a temperatura ambiente; ellos fueron parcialmente solubles en dimetilsulfóxido, esquema 1. La desaparición del protón del grupo NH así como la presencia del carbono imínico base del sustituyente R fueron confirmadas por RMN de ¹H y ¹³C. Los datos de difracción de rayos X de monocristal del complejo **L**¹PtCl•DMSO comprobaron la formación de dos anillos quelato de cinco miembros y la geometría cuadrada distorsionada alrededor del ion metálico.



Esquema 1. Síntesis de los complejos de Pt^{II} derivados de **L**¹ – **L**³

Conclusiones:

Los compuestos **L**¹ – **L**³ en presencia del ion Pt^{II} presentaron reacciones de hormado metálico, coordinándose como bases de Schiff aniónicas que presentaron el modo $\square^{\square}N^{\square}S$. En los complejos obtenidos se estableció la formación de dos anillos quelato de cinco miembros, en donde la geometría alrededor del ión platino es cuadrada.

Materiales y métodos.

Los disolventes fueron previamente secados y purificados mediante métodos convencionales y utilizando técnicas Schlenk.

Los espectros de IR fueron obtenidos en un espectrofotómetro FT-IR 200 Perkin Elmer en el intervalo de 4,000 a 400 cm⁻¹, en pastillas de KBr. Los espectros de RMN de una y dos dimensiones se obtuvieron en un espectrómetro Varian VNMRS 400 utilizando DMSO-*d*₆ para **L**¹ – **L**³ y los complejos **L**¹PtCl – **L**³PtCl. Los espectros de ¹H, ¹³C{¹H} y COSY fueron obtenidos a 399.78 y 100.53 MHz, respectivamente. Los desplazamientos químicos de estos núcleos se reportan con respecto a la frecuencia interna del tetrametilsilano (TMS). La estructura cristalina de **L**¹PtCl fue determinada a temperatura ambiente en un difractómetro CCD Xcalibur, modelo Gemini. Los datos fueron procesados, clasificados y promediados con el software CrysAlisPro. La estructura de este complejo fue resuelta utilizando la paquetería del software Olex2.

Síntesis de los complejos **L**¹PtCl – **L**³PtCl

Método general: Una mezcla equimolar de PtCl_2 en acetonitrilo con el ligante L^n correspondiente fue calentada y mantenida a agitación constante. Posteriormente, el sólido obtenido fue filtrado y secado con vacío.

L^1PtCl

80 mg (0.230 mmol) de $[\text{PtCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]$, 30 mL de CH_3CN , 66.8 mg (0.230 mmol) de L^1 , 20 mL de DMSO, 150°C , 5 min. Cristales de color café. Rendimiento 38%. Punto de descomposición 245 a 250°C . IR (\square , en cm^{-1}): 1595, 1520 (C=N); 1582, 1459 (C=C). Cristales de color café fueron obtenidos por evaporación lenta de una solución saturada de DMSO.

L^2PtCl

80 mg (0.230 mmol) de $[\text{PtCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]$, 50 mL de CH_3CN , 66.7 mg (0.230 mmol) de L^2 , 5 h, 50°C . Sólido verde. Rendimiento 41%. Punto de descomposición 305 a 310°C . IR (\square , en cm^{-1}): 1596, 1577 (C=N); 1596, 1471 (C=C).

L^3PtCl

80 mg (0.230 mmol) de $[\text{PtCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]$, en 50 mL de CH_3CN , 49.3 mg de L^3 (0.230 mmol), 2 h, reflujo. Sólido café. Rendimiento 58%. No funde a 330°C . IR (\square , en cm^{-1}): 1605, 1568 (C=N); 1580, 1473 (C=C).

Agradecimientos

Este trabajo fue parcialmente apoyado por el proyecto "Integración de Redes Temáticas de Colaboración Académica 2015 SEP". JAAH agradece al CONACYT la beca otorgada para sus estudios (No. becario 573330).

Referencias:

- I. Z. Hussain, E. Yousif, A. Ahmed, A. Altaiei, Org. Med. Chem. Lett. (2014), 4, 1–4.
- II. A. Jha, S. Yashmeen, D. N. Kumar, Int. J. Pharm. Bio. Sci. (2013), 4, 197–204.
- III. J. R. Anacona, V. E. Marquez, Y. Jimenez, J. Coord. Chem. (2009), 62, 1172–1179.
- IV. M. T. Bogert, B. Naiman, J. Am. Chem. Soc. (1935), 57 1529–1533.
- V. K. Mahajan, M. Swami, R. V. Singh. Russ. J. Coord. Chem. (2009), 35, 179–185
- VI. E. Bouwman, R. K. Henderson, A. K. Powell, J. Reedijk, W. J. J. Smeets, A. L. Spek, N. Veldman, S. Wocadlo, J. Chem. Soc., Dalton Trans. (1998) 3495–3500.
- VII. J. Hyvl., J. Srogl. Eur. J. Org. Chem. (2010), 2849–2851.
- VIII. R. C. Elderfiel, E. C. McClenachan. J. Am. Chem. Soc. (1960), 82, 1982–1988.
A. C. Gaumont, M. Gulea, J. Levillain, Chem. Rev. (2009), 109, 1371–1401
- IX. Ch. Zhu, T. Akiyama. Tetrahedron Lett. (2012), 53, 416–418.
- X. Z. Wu, X. Wu, Z. Li, Y. Yang, J. Han, S. Han. Bioorgan. Med. Chem. Lett. (2013), 23, 4354–4357.

HIDROGENACIÓN DE IMINAS EN LIGANTES TIPO SALEN. SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE COMPUESTOS DE COORDINACIÓN DE COBRE CON LIGANTES TIPO SALAN

Claudia Nathall Gómez Reynoso¹; Lena Ruiz Azuara.¹

¹ Departamento de Química Inorgánica y Nuclear, Facultad de Química,
Universidad Nacional Autónoma de México, Avenida Universidad 3000,
04510 Ciudad de México, México. E-mail: c.nathalli@gmail.com

La síntesis de nuevos compuestos de coordinación es importante debido a su uso en catálisis, conductividad, sensores, química supramolecular y química inorgánica medicinal. Uno de los ligantes importantes es el Salen, base de Schiff muy utilizada para la obtención de complejos. Sin embargo, poco se ha estudiado de sus derivados conocidos como Salan, cuya estructura tiene dos aminas en lugar de dos iminas. El objetivo de este trabajo es la síntesis y caracterización de los complejos de Cu con ligantes tipo Salan, los cuales se obtuvieron a partir de la reducción de los puentes imino del Salen con borohidruro de sodio.

➤ **Introducción.**

La síntesis de nuevos compuestos de coordinación es de gran importancia debido a sus múltiples usos en áreas tales como catálisis, conductividad electrónica, sensores, química supramolecular., también son relevantes en la investigación en química inorgánica medicinal, ya que muchos de ellos están inspirados en los sitios activos de algunas enzimas.

Uno de los ligantes que ha adquirido importancia debido a su versatilidad de uso en química inorgánica, orgánica y bioquímica es el conocido como Salen, notación abreviada del nombre molecular [bis(salicilaldehído)etilendiamina]. Debido a su estructura, provee al metal coordinado en un ambiente rígido y estable, mismo que influye en las propiedades electrónicas y estéricas de sus complejos, mismas que pueden ser predecibles.

Algunos ejemplos de uso de estos ligantes, son el complejo de manganeso tri-butilado como catalizador específico para promover la epoxidación asimétrica y un complejo catiónico de níquel que se une covalentemente a los residuos de guanina que puedan ser accesibles en el ADN.

Los derivados de Salen pueden prepararse fácilmente en una reacción de condensación entre dos equivalentes de salicilaldehído con una diamina, variando los procesos con la adición de algún metal, e inclusive se pueden adicionar dos salicilaldehídos distintos para formar ligantes asimétricos, así como la variación en la longitud y composición de las diaminas, para así dar un conjunto muy variado de ligantes (Figura 1). Éstos mismos son clasificados como bases de Schiff, lo que es importante para la posterior coordinación con los metales. Tienen la particularidad de ser ligantes tetradentados, lo cual permite que adopte principalmente una configuración cuadrada plana, dependiendo del metal que se trabaje.

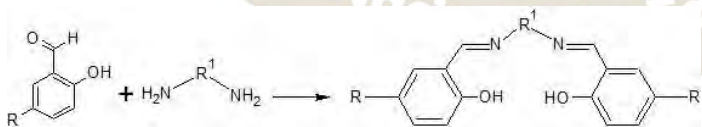


Figura 1. Reacción de condensación entre dos moléculas de salicilaldehído y una diamina para formar el Salen. La posición del sustituyente R puede variar en el anillo o ser diferente en cada anillo; así mismo, la cantidad de carbonos en la posición R¹ puede variar para dar lugar a diferentes moléculas de Salen.

A pesar de que este ligante ha sido ampliamente estudiado, existen pocas variaciones a su estructura, ya que solo se le modifica al insertar diversos sustituyentes. Sin embargo, se han hecho algunos estudios con un derivado, conocido como Salan: [N,N'-Bis(2-hidroxibenzil)etilenediamina]. Este derivado se caracteriza por tener dos aminas en vez de dos iminas. Este hecho es importante, debido a que la pérdida de rigidez del

ligante por la ausencia de las dobles ligaduras de la imina podría proporcionar al metal una configuración distinta a la cuadrada plana, así como un cambio en sus propiedades y actividad.

Los complejos que se han estudiado hasta el momento con este tipo de ligantes son los obtenidos con zinc y aluminio, y se ha intercambiado el metal con algunos otros como el estaño o el galio, así como algunos estudios de actividad del complejo hidroxisalan con Fe(III). Sin embargo, existe poca información de complejos con otros metales, su configuración espacial y la utilidad que pueden tener.

La caracterización de estos ligantes y de sus complejos es muy importante para poder determinar su comportamiento y propiedades, así como si están correctamente sintetizados de acuerdo con lo que se propone. Entre los métodos más importantes de caracterización se encuentran la espectroscopía de infrarrojo, UV-Visible, la Resonancia Magnética Nuclear con sus diversas técnicas en una y dos dimensiones; Análisis elemental, susceptibilidad magnética y conductimetría.

➤ Hipótesis

El cambio de conformación del ligante por la reducción del doble enlace proporcionado por la imina en la molécula de Salen provocará que la configuración del ligante al coordinarse con un metal como el cobre cambie, así como sus propiedades y actividad biológica.

➤ Objetivos

- Sintetizar y caracterizar ligantes tipo Salen con diferentes sustituyentes en los anillos aromáticos como cloro, bromo, metilo, nitro y metóxido, entre otros.
- Modificar los ligantes tipo Salen obtenidos mediante una reacción de reducción de las iminas para obtener los ligantes tipo Salan.
- Observar el efecto que puede tener la pérdida de rigidez en la formación del complejo con el ion metálico de transición Cu^{2+} .
- Buscar si los complejos mencionados pueden tener cierta actividad biológica en líneas celulares cancerígenas y parásitos.

➤ Metodología

Para la obtención del ligante Salan se propone la realización de una reacción de reducción con borohidruro de sodio del ligante Salen. Para ello, se tomó inicialmente la molécula de [bis(salicilaldehído)etilendiimina] para determinar las condiciones a las que se llevaría a cabo la reacción (Figura 2). Las condiciones de reacción fueron 8, 6 y 4.5 equivalentes de NaBH_4 , a temperatura ambiente y en CHCl_3 como disolvente. Una vez terminada la reacción el producto se purificó mediante extracción y posterior evaporación de la fase orgánica obtenida.

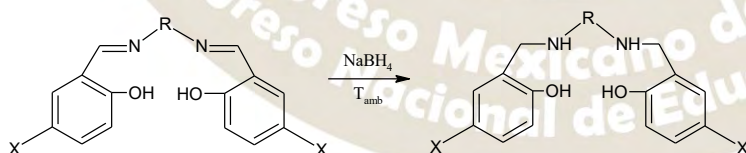


Figura 2. Reacción de reducción de Salen a Salan mediante el uso de NaBH_4 . X= H, Cl, Br, Me, MeO, OH y NO_2 , R= CH_2CH_2 y $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$.

Una vez obtenidas las condiciones de reacción, se realizaron pruebas de caracterización por diversas técnicas, CCF, ^1H -RMN, ^{13}C -RMN, IR, UV-vis, AE y solubilidad para determinar que la reacción se llevó a cabo y sí se obtuvo el ligante deseado. Una vez obtenidas todas las condiciones de reacción para el ligante sin sustituir se procedió a la reducción de los ligantes sustituidos en la posición 5 con diversos sustituyentes: Me, MeO, Cl, Br, NO_2 y OH. Finalmente, tras la síntesis de todos los ligantes reducidos, se obtuvieron los compuestos de coordinación con Cu^{2+} , mismos que se están purificando y caracterizando por medio de IR, UV-Vis, AE, solubilidad, conductividad y susceptibilidad magnética.

➤ Resultados y discusión.

En el transcurso del presente semestre se pudieron obtener las condiciones de reacción para todos los ligantes. Se determinó que los ligantes sustituidos con OH y NO₂ no pueden ser reducidos con el método aquí propuesto, por lo que se trabajará con el resto de los ligantes.

Las condiciones de reacción se establecieron con 8 equivalentes de NaBH₄, un tiempo de reacción de entre 10-25 min a temperatura ambiente, y un rendimiento de reacción del 70 al 90%.

Por medio de IR se observó que la reacción se llevó a cabo en todos los casos, ya que se aprecia la aparición de la banda en ~3270-3290, correspondiente al protón de la amina (Figura 3). La CCF mostró que la purificación de los productos fue efectiva, ya que sólo se observó una mancha en la placa.

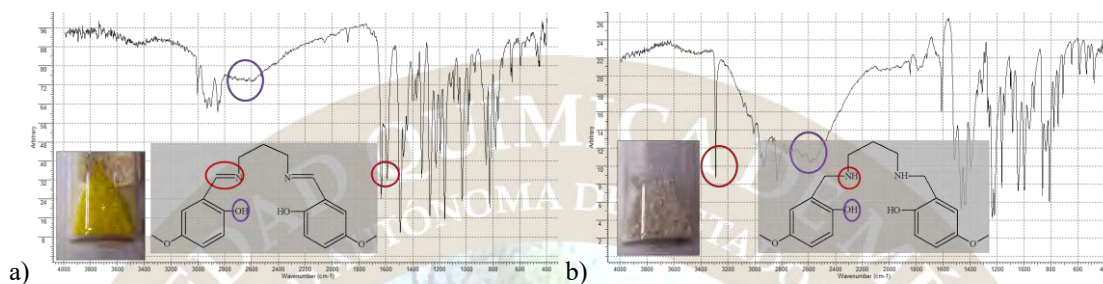


Figura 3. Espectros de IR obtenidos para a) el ligante sin reducir y b) el ligante reducido. La presencia de una banda intensa alrededor de 3240-3260 indica la presencia de un grupo amina, por lo cual puede decirse que la reducción de las iminas se lleva a cabo.

Se probó la solubilidad de los ligantes en diversos disolventes, donde la mejor solubilidad fue en disolventes medianamente polares como MeOH, EtOH, CHCl₃, MeCN y Acetona. La mayoría de los ligantes se recrystalizaron de ACN, siendo la excepción los sustituidos con Br y Cl, los cuales se recrystalizaron de Acetona.

Los ligantes obtenidos se sometieron a análisis de RMN de una y dos dimensiones para verificar su estructura. La asignación realizada a cada espectro confirma la presencia de los grupos amina y que cada uno tiene los desplazamientos adecuados al tipo de molécula asignado.

Tras la recrystalización de los ligantes, se comenzó a trabajar con los ligantes reducidos tipo Salen para la obtención del complejo de Cu. Para ello se empleó Acetato de Cu en ACN para la síntesis del complejo en una reacción de estequiometría 1:1. Las reacciones se llevaron a cabo de dos maneras, dependiendo de la solubilidad del ligante; la primera mediante la simple adición por goteo del acetato de cobre a la disolución del ligante a temperatura ambiente y la segunda por el aumento de temperatura de las disoluciones para favorecer la solubilidad de ambos reactivos.

Se obtuvieron 10 complejos de Cu²⁺ color verde, los cuales se recrystalizaron y se llevó a cabo la caracterización por IR para ver los efectos de la coordinación (Figura 4). Hasta este momento se está a la espera de los resultados de las pruebas de análisis elemental, UV-Vis, conductividad y espectrometría de masas, para poder determinar que el producto está plenamente caracterizado y bien purificado y así poder iniciar con las pruebas biológicas.

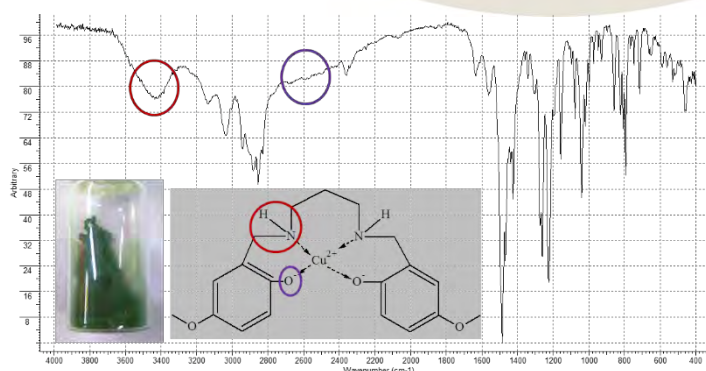


Figura 4. Espectro de IR del complejo de coordinación. En este espectro puede apreciarse que el metal está coordinándose por la disminución de las bandas que indican la presencia de grupos OH y de la desaparición de la banda de amina.

➤ Conclusiones y Perspectivas

Con el avance obtenido en el presente proyecto, se encontraron las condiciones de trabajo para realizar las reducciones de las iminas en los ligantes tipo Salen a Salan, incluyendo a los compuestos que tienen la posición 5 sustituida en los anillos aromáticos. Al obtenerse 10 de estos ligantes, se realizó la síntesis de los compuestos de coordinación, mismos que se encuentran en proceso de caracterización, y en la última etapa del proyecto se obtendrán compuestos quelatos mixtos del tipo $[\text{CuSalan}(\text{E-E})]^+$.

Lo relevante de la caracterización es buscar si existe un cambio de conformación por la flexibilidad del nuevo ligante. Con los complejos obtenidos, se pretende realizar pruebas biológicas en algunas líneas celulares y saber si tienen una posible actividad biológica.

➤ Bibliografía

- Balsells, J., Carroll, P. J., & Walsh, P. J. (2001). Achiral Tetrahydro salen Ligands for the Synthesis of C2-Symmetric Titanium Complexes: A structure and Diastereoselectivity Study. *Inorg. Chem.*, 40, 5568-5574.
- Billman, J. H., & Diesing, A. C. (1957). Reduction of Schiff Bases with Sodium Borohydride. *Journal of Organic Chemistry*, 9(22), 1068-1070.
- Koth, D., Gottschaldt, M., Görts, H., & Pohle, K. (2006). The first salen-type ligands derived from 3'-5'-diamino-3',5'-dideoxythymidine and -dideoxyxylthymidine and their corresponding copper(II) complexes. *Beilstein Journal of Organic Chemistry*, 2(17).
- Larrow, J. F., & Jacobsen, E. N. (2004). Assymmetric Processes Catalyzed by Chiral (Salen)Metal Complexes. *Topics Organomet. Chem.*, 6, 123-152.
- Mitra, A., Parkin, S., & A., A. D. (2006). Aluminum Phosphinate and Phosphates of Salen Ligands. *Inorganic Chemistry*, 45, 3970-3975.
- Olivera Venturo, F. L. (Noviembre de 2013). *Síntesis y caracterización de Complejos de Niquel (II) con ligandos tipo SalEn*. Informe de Estancia, Facultad de Química. Universidad Nacional Autónoma de México, Departamento de Química Inorgánica y Nuclear, México, D.F.
- Rivera, A., Rojas, J. J., Salazar-Barríos, J., Maldonado, M., & Ríos-Motta, J. (2010). Synthesis of a New Series of N,N'-Dimethyltetrahydro salen ($\text{H}_2[\text{H}_2\text{Me}]_{\text{salen}}$) Ligands by the Reductive Ring-Opening of 3,3'-Ethylene-bis(3,4-dihydro-6-substituted-2H-1,3-benzoxazines). *Molecules*, 15, 40102-4110.
- Rokito, S. E., & Burrows, C. J. (2003). Salen-Metal Complexes. En C. B. Martine Demeunynck, *DNA and RNA Binders. From Small Molecules to Drugs* (Vol. I, págs. 126-145). Alemania: John Wiley & Sons.
- Yamada, S. (1999). Advancement in stereochemical aspects of Schiff base metal complexes. *Coordination Chemistry Reviews*, 191, 537-555.

ESTUDIO DE PROPIEDADES ÓPTICAS DE COMPUESTOS DE COORDINACIÓN CON IONES LANTÁNIDOS

Jesús Durán Hernández¹, Silvia Elena Castillo Blum²

Jesusdh92@gmail.com¹, blum@unam.mx²

Resumen

En este trabajo se muestran las condiciones óptimas para la síntesis de compuestos de coordinación con los iones lantánidos: La³⁺, Nd³⁺, Sm³⁺, Eu³⁺, Gd³⁺, Tb³⁺, Dy³⁺ y Tm³⁺ con el ligante 2,6-bis(2-bencimidazolil)piridina (bbimpy). Los compuestos de coordinación así como el ligante fueron caracterizados en disolución y en estado sólido empleando técnicas analíticas y espectroscópicas como: análisis elemental, espectroscopía de ATR-FT-IR, RMN de ¹H y de ¹³C (excepto para los compuestos de coordinación), espectroscopía UV-Vis, espectroscopía de emisión y susceptibilidad magnética.

Además se realizaron cálculos teóricos para el ligante, empleando DFT y TD-DFT con los funcionales híbridos de intercambio y de correlación B3LYP y PBE0, con el conjunto base 6-31G**, con el fin de calcular y conocer los estados excitados de dicha molécula.

Introducción

La importancia del diseño y construcción de compuestos de coordinación con iones lantánidos ha recibido mucha atención recientemente debido a sus potenciales aplicaciones; en virtud de que estos materiales presentan propiedades magnéticas y ópticas características. Son de gran interés las propiedades luminiscentes, ya que los iones lantánidos coordinados a cromóforos o fluoróforos orgánicos tienen aplicaciones como materiales, que van desde los diodos emisores de luz (LEDs) hasta su uso en medicina y telecomunicaciones.

Se sabe que los iones lantánidos presentan transiciones electrónicas intraconfiguracionales *4f-4f* al ser irradiados en la región del UV para dar lugar a la emisión de luz. Una forma de lograr una emisión eficiente es mediante el empleo de cromóforos o fluoróforos (ligantes) como sensibilizadores para la luminiscencia de los iones lantánidos. Estos ligantes deben ser capaces de absorber y transferir su energía hacia el ion lantánido además de proteger al centro metálico del ambiente químico que los rodea.

Objetivos

Sintetizar un ligante que funcione como sensibilizador para los iones lantánidos (Nd³⁺, Sm³⁺, Eu³⁺, Gd³⁺, Tb³⁺, Dy³⁺ y Tm³⁺) y estudiar sus propiedades ópticas.

Sintetizar los compuestos de coordinación de La³⁺ y Gd³⁺ con el fin de estudiar cómo se modifican los estados excitados del ligante bbimpy además de compararlos con los cálculos teóricos a nivel DFT y TD-DFT y elaborar un posible mecanismo de transferencia de energía de acuerdo con los resultados de los estudios de luminiscencia.

Resultados

La metodología para la síntesis del ligante se muestra en la figura 1.

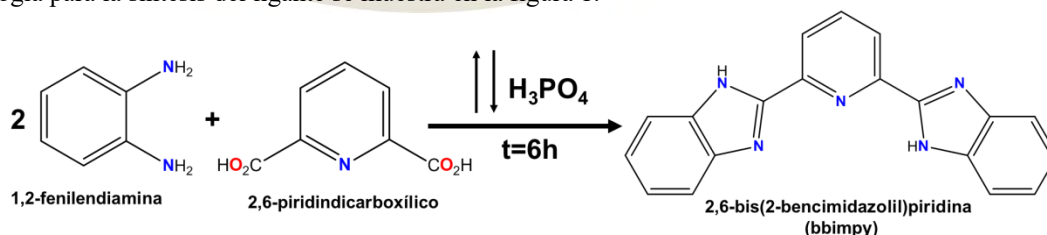


Figura 1. Síntesis del ligante bbimpy.

En un matraz de 50 mL se añadieron la 1,2-fenilendiamina (10 mmol) y el ácido 2,6-piridindicarboxílico (5 mmol) en 10 mL de H₃PO₄ a reflujo durante seis horas. Enseguida se adicionaron a la mezcla de reacción 100 mL de agua destilada fría y posteriormente se filtró y lavó con una disolución

saturada de NaHCO₃. Se lavó con agua desionizada para eliminar el exceso de NaHCO₃, finalmente se purificó con carbón activado y se recrystalizó en metanol obteniendo un sólido de color blanco.

La síntesis de los compuestos de coordinación se muestra en la figura 2.

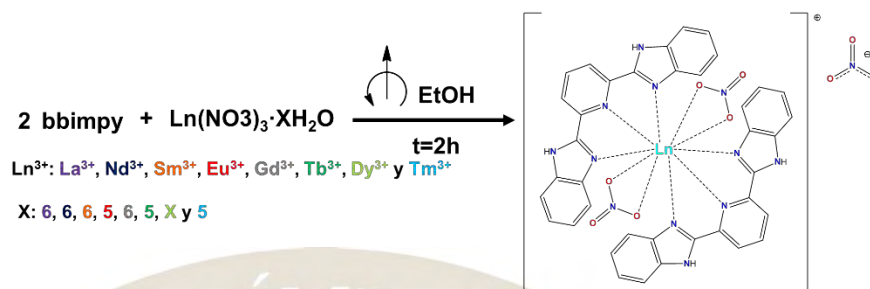


Figura 2. Síntesis general de los compuestos de coordinación.

En un vaso de precipitados de 200 mL se agregó el ligante (1mmol) en 50 mL de etanol después se añadió una disolución de sal de lantánido (0.5 mmol) previamente disuelta en 10 mL de etanol mediante una pipeta Pasteur, la reacción se lleva a cabo a temperatura ambiente y bajo agitación constante durante dos horas. Al finalizar la reacción los compuestos se aíslan por filtración y se obtienen sólidos de color blanco. En la siguiente tabla se muestran los resultados de análisis elemental así como las fórmulas propuestas que ajustan a dichos análisis.

Tabla 1. Análisis elemental de cada uno de los compuestos de coordinación.

Compuesto	%Rendimiento	%C (exp/cal)	%H (exp/cal)	%N (exp/cal)
[La(bbimpy) ₂ (NO ₃) ₂](NO ₃)·4H ₂ O	52.52	44.65/44.76	3.00/3.36	18.13/17.85
[Nd(bbimpy) ₂ (NO ₃) ₂](NO ₃)·5H ₂ O	42.12	43.94/43.75	3.11/3.47	17.88/17.45
[Sm(bbimpy) ₂ (NO ₃) ₂](NO ₃)·5H ₂ O	42.95	43.28/43.50	2.88/3.45	17.86/17.35
[Eu(bbimpy) ₂ (NO ₃) ₂](NO ₃)·4H ₂ O	36.74	43.93/44.19	3.03/3.31	17.90/17.63
[Gd(bbimpy) ₂ (NO ₃) ₂](NO ₃)·4H ₂ O	40.61	43.19/43.21	3.07/3.43	17.31/17.24
[Tb(bbimpy) ₂ (NO ₃) ₂](NO ₃)·5H ₂ O	12.77	43.24/43.15	3.05/4.3	17.37/17.21
[Dy(bbimpy) ₂ (NO ₃) ₂](NO ₃)·6H ₂ O	31.46	42.76/42.28	2.97/3.54	17.32/16.87
[Tm(bbimpy) ₂ (NO ₃) ₂](NO ₃)·7H ₂ O	30.61	41.74/41.35	3.25/3.65	16.81/16.49

A continuación se muestran algunos resultados de los estudios de sus propiedades ópticas (tanto para el ligante como para los compuestos de coordinación de Sm³⁺, Eu³⁺ y Tb³⁺), los espectros de absorción UV-Vis así como los espectros de emisión se realizaron en estado sólido a temperatura ambiente.

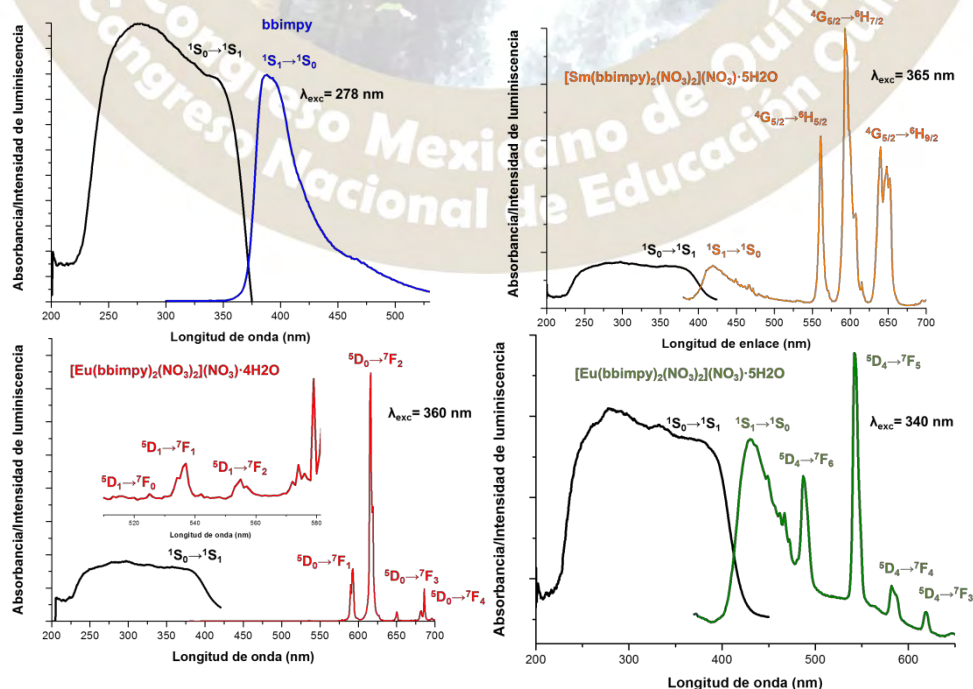


Figura 3. Espectros de absorción y de emisión en estado sólido para el bbimpy los compuestos de coordinación de Sm³⁺, Eu³⁺ y Tb³⁺.

Mediante los cálculos TD-DFT se pudieron conocer los estados excitados del bbimpy y en conjunto con los datos experimentales se elaboró un diagrama de un posible mecanismo de transferencia de energía; en la figura 5 se muestra un ejemplo de posible mecanismo, empleando para el bbimpy nivel de teoría TD-DFT con el funcional PBE0 y con el conjunto base 6-31G**.

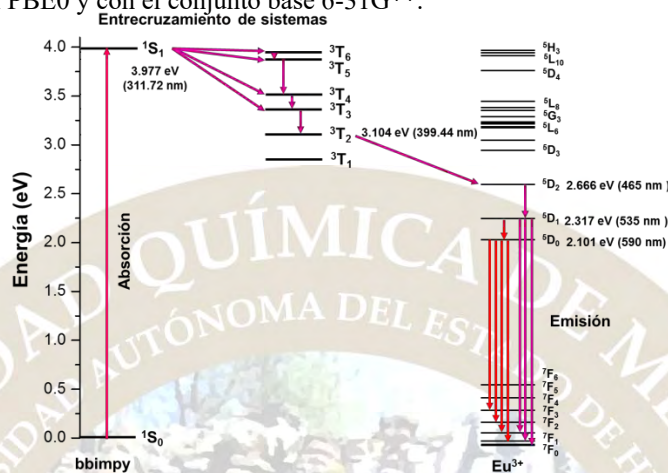


Figura 5. Mecanismo de transferencia de energía del bbimpy al ion Eu³⁺.

Conclusiones

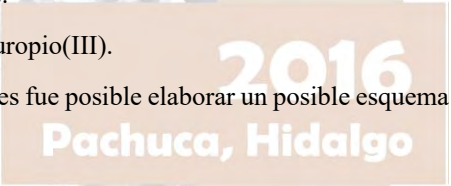
Se sintetizaron el ligante 2,6-bis(2-bencimidazolil)piridina (bbimpy) y los compuestos de coordinación con los iones lantánidos (Nd³⁺, Sm³⁺, Eu³⁺, Gd³⁺, Tb³⁺, Dy³⁺ y Tm³⁺).

El bbimpy lleva a cabo una transferencia de energía óptima al europio(III).

Con ayuda de los cálculos TD-DFT y con los datos experimentales fue posible elaborar un posible esquema de transferencia de energía.

Referencias

- L. Armelao, S. Quici, F. Barigelletti, G. Accorsi, G. Bottaro, M. Cavazzini, E. Tondello. Coordination Chemistry Reviews 254 (2010) 487–505.
- C. Huang, Rare Earth Coordination Chemistry. Fundamentals and Applications, John Wiley & Sons Pte Ltd. Peking China, (2010).



ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES LUMINISCENTES DE COMPUESTOS DE COORDINACIÓN CON IONES LANTÁNIDOS Y EL LIGANTE 1,2-BIS[(1H-BENCIMIDAZOL-2-1-IL)METOXILEN]BENCENO

Erika Armenta Jaime¹, Silvia Elena Castillo Blum²erika92arjai@gmail.com¹, blum@unam.mx²

Resumen

Se sintetizaron compuestos de coordinación con los iones lantánidos Eu^{3+} , Gd^{3+} , Tb^{3+} y Dy^{3+} empleando el ligante 1,2-bis[(1H-bencimidazol-2-1-il)metoxilen]benceno (*mbb*). Se caracterizaron mediante análisis elemental, FT-IR, ^1H RMN, conductividad eléctrica, susceptibilidad magnética, difracción de rayos X en polvo y espectroscopia Raman, además se estudiaron sus propiedades ópticas utilizando espectroscopía de absorción y emisión en estado sólido.

Introducción

En los últimos años los compuestos de coordinación con iones Ln^{3+} se han estudiado dada su amplia gama de aplicaciones en tecnologías LED, pantallas de plasma, sensores, láseres, imagenología médica, entre otras. Los lantánidos *per se* presentan propiedades luminiscentes debidas a transiciones $f \rightarrow f$ que, al ser prohibidas por la regla de Laporte (y por espín en algunos casos) provoca que sus coeficientes de extinción molar sean bajos, dificultando su estudio por excitación directa. En disolución acuosa sus tiempos de vida emisivos son cortos a causa del apagamiento provocado por las moléculas de disolvente. Una forma de mejorar estas propiedades es por excitación indirecta, fenómeno conocido como *efecto antena*. Éste consiste en coordinar al ión lantánido con ligantes capaces de absorber energía la cual será transferida al centro metálico, dando como resultado un incremento en el tiempo de vida.

Metodología

Síntesis del ligante 1,2-bis[(1H-bencimidazol-2-1-il)metoxilen]benceno (*mbb*).

En un matraz bola se adicionaron 0.1 mol de ácido 1,2-difenoxiacético, 0.2 mol de o-fenilendiamina y 10 mL de ácido fosfórico. La reacción se llevó a cabo bajo reflujo por 7 horas a 170°C . Terminado el tiempo de reacción, la mezcla se adicionó a 100 mL de agua fría observándose la formación de un precipitado azul el cual se lavó con una solución saturada de bicarbonato de sodio. Posteriormente se realizaron 3 lavados con etanol y finalmente se purificó con carbón activado. Se obtuvo un precipitado blanco.

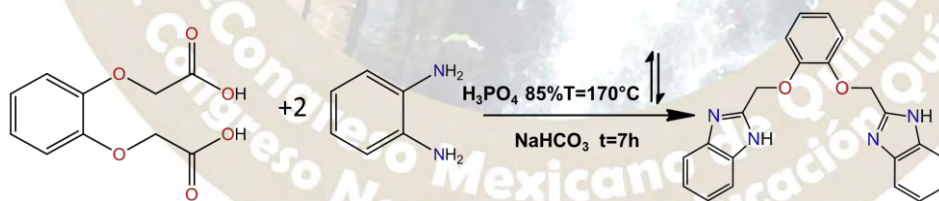


Figura1. Esquema de reacción para la síntesis de 1,2-bis[[1H-bencimidazol-2-1-il]]metoxilenbenceno (*mbb*)

Procedimiento general para los compuestos de coordinación con los iones Eu^{3+} , Gd^{3+} , Tb^{3+} y Dy^{3+} y el ligante 1,2-bis[(1H-bencimidazol-2-1-il)metoxilen]benceno (*mbb*)

En un matraz bola se añadieron 0.1 mol del ligante *mbb* y 25 mL de acetonitrilo. La mezcla se dejó en agitación y con calentamiento moderado por 10 minutos. Posteriormente se adicionó gota a gota una disolución de 0.1 mol de la sal lantánida $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln}^{3+} = \text{Eu}^{3+}$, Tb^{3+} , Dy^{3+} y Gd^{3+}) en 5 mL de acetonitrilo. Se observó la formación de un precipitado blanco en todos los casos.

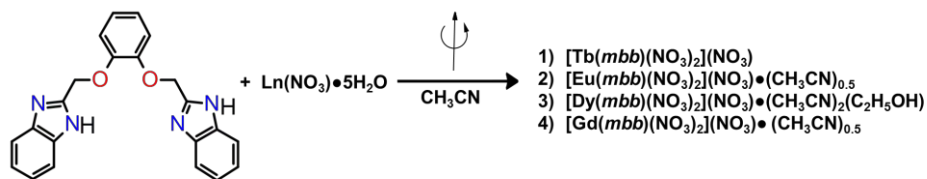


Figura2. Esquema de reacción para la síntesis de los compuestos de coordinación con el ligante *mbb*.

Resultados

Tabla 1. Análisis elemental, rendimiento de reacción, momento magnético efectivo (μ_{eff}) y conductividad eléctrica (Λ_M) para los compuestos de coordinación 1-4 y el ligante *mbb*.

Compuesto	% (calc/exp)			%R	μ_{eff} (M.B)	Λ_M (ohm ⁻¹ cm ² mol ⁻¹)
	C	H	N			
<i>mbb</i>	71.30/71.20	4.89/4.66	15.13/15.56	57.3	-	-
[Tb(<i>mbb</i>)(NO ₃) ₂](NO ₃)	36.94/36.57	2.54/2.17	13.71/13.46	93.3	9.9	94.8
[Eu(<i>mbb</i>)(NO ₃) ₂](NO ₃)•0.5(CH ₃ CN)	37.90/37.94	2.70/2.22	14.41/14.24	90.8	3.1	92.4
[Dy(<i>mbb</i>)(NO ₃) ₂](NO ₃)•2(CH ₃ CN)(C ₂ H ₅ OH)	39.70/40.44	3.57/2.46	14.88/14.53	72.4	11.4	93.3
[Gd(<i>mbb</i>)(NO ₃) ₂](NO ₃)•0.5(CH ₃ CN)	37.57/37.51	2.67/1.75	14.29/14.16	85.1	7.5	89.3

Las mediciones de conductividad eléctrica se realizaron en metanol como disolvente. El tipo de electrolito se determinó comparando el resultado de conductividad molar anterior con el informado en la literatura para metanol (80-115 ohm⁻¹ cm² mol⁻¹). Se encontró que los compuestos 1-4 corresponden a electrolitos 1:1.

➤ Espectroscopia infrarroja

Mediante esta técnica se dedujo la presencia nitratos coordinados de manera bidentada así como iónicos en los compuestos de coordinación.

Tabla 2. Principales bandas vibracionales de nitratos para los compuestos de coordinación 1-4.

Compuesto	Vibración (cm ⁻¹)				
	ν_1 (N=O)	ν_2 O=N-O	ν_3 O=N-O	$\Delta\nu(\nu_1-\nu_3)$	ν NO ₃ (iónico)
[Tb(<i>mbb</i>)(NO ₃) ₂](NO ₃)	1473	1295	1026	178	1387
[Eu(<i>mbb</i>)(NO ₃) ₂](NO ₃)•0.5(CH ₃ CN)	1496	1292	1026	204	1395
[Dy(<i>mbb</i>)(NO ₃) ₂](NO ₃)•2(CH ₃ CN)(C ₂ H ₅ OH)	1497	1279	1027	218	1397
[Gd(<i>mbb</i>)(NO ₃) ₂](NO ₃)•0.5(CH ₃ CN)	1470	1294	1024	176	1393

➤ Difracción de rayos X en polvo.

Mediante esta técnica se observó que todos los compuestos de coordinación 1-4 son cristalinos además de presentar la misma fase.

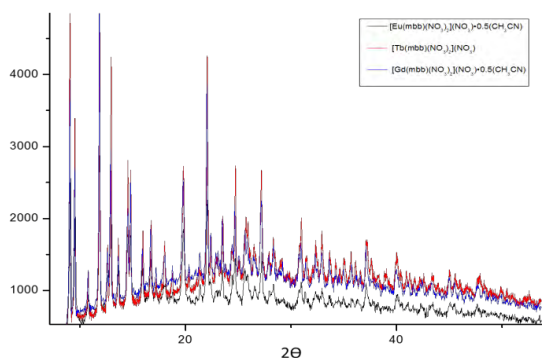


Figura3. Difractogramas de rayos X en polvo para los compuestos de europio, terbio y gadolinio.

➤ Espectroscopia de absorción y emisión en estado sólido.

Los espectros de absorción en estado sólido para los compuestos de coordinación 1-4 muestran un máximo en 365 nm. Los espectros de emisión se obtuvieron irradiando a dicha longitud de onda ($\lambda_{exc}=365$ nm).

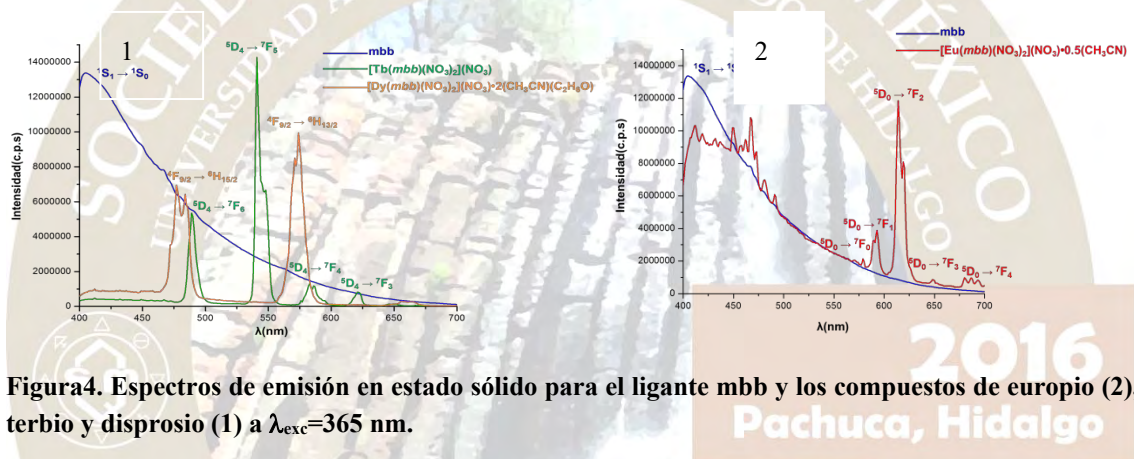


Figura4. Espectros de emisión en estado sólido para el ligante mbb y los compuestos de europio (2), terbio y disprosio (1) a $\lambda_{exc}=365$ nm.

Discusión de resultados

Los espectros de emisión para los compuestos de terbio y disprosio muestran las transiciones características de cada ión además de que no se observa la emisión del ligante, lo que indica que se está llevando a cabo una transferencia de energía a los centros metálicos. En el caso del compuesto de europio es posible observar sus transiciones emisivas, sin embargo la emisión del ligante no desaparece por completo, por lo tanto, la transferencia para este ión no es óptima. La presencia de la transición $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ proporciona información sobre la simetría del centro metálico, en donde al ser tan intensa para este caso, indica que los compuestos son no-centrosimétricos.

Conclusiones

- ✓ El ligante mbb funciona como antena para los iones terbio y disprosio, mientras que para el ión europio la transferencia de energía no es óptima.
- ✓ Todos los compuestos (1-4) presentan la misma esfera de coordinación y se propone un número de coordinación de 8 para el ión lantánido, en donde el ligante mbb es tetradentado y hay 2 nitratos coordinados de manera bidentada además de un nitrato iónico.

Bibliografía

- 1) S. Cotton, (2006), "Lanthanide and actinide Chemistry", Editorial Board, Rutland, UK, pp (2-22).
- 2) K. Nakamoto "Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination compounds" (1986), Wiley-Interscience Publication.
- 3) Johanna V. T soukka, J. Methods and Applications in Fluorescence, (2014), 2, 28 pp.

COMPLEJOS HETEROLÉPTICOS DE NÍQUEL (II) Y PALADIO (II) CONTENIENDO LIGANTES TIPO B-TIOCETOIMINATOS.

José C. Alvarado M.,¹ Christopher E. Rivas L.,¹ Gabriel A. Andreu de R.,¹ Crispin S. Cristóbal G.,¹

Gerardo García G.,¹ Veridiana Reyes Z.,¹ Gloria Sánchez C.,² Jorge A. López.*¹

¹Departamento de Ciencias Naturales y Exactas. Universidad de Guanajuato. Campus Guanajuato. Noria Alta s/n. C.P. 36050. Guanajuato, Gto. México.

albinol@ugto.mx

²Universidad Autónoma del estado de Hidalgo. Carr. Pachuca-Tulancingo Km. 4.5. Mineral Reforma, Hgo., Mexico 42184.

Se presenta la síntesis y caracterización de complejos heterolépticos de fórmula general $[M(\text{SacNac})(\text{Cl})(\text{X})]$, donde: $M = \text{Ni}$ o Pd ; $\text{SacNac} = [\text{H}_3\text{CC}(\text{S})\text{CHC}(\text{NAr})\text{CH}_3]$ ($\text{Ar} = 2,6$ -diisopropilfenil (Diip) o $2,4,6$ -trimetilfenil (Mes)); $\text{X} = \text{PMe}_3$, PPh_3 o Py (**1-6**), derivados de la reacción estequiométrica de los ligantes tipo β -tioacetoinminatos (SacNac) con los precursores de $[\text{NiCl}_2(\text{PMe}_3)_2]$, $[\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$ y $[\text{PdCl}_2(\text{Py})_2]$. Su caracterización se llevó a cabo por espectroscopia IR, RMN de ^1H y ^{13}C . La estructura de los complejos **1**, **3** y **5** fue determinada por difracción de rayos-X de monocristal.

Introducción.

Los ligantes NacNac, junto con los ligantes Acac representan un hito tanto en química de coordinación como en química Organometálica. Los ligantes NacNac tienen ciertas ventajas sobre los ligantes Acac, debido a que los parámetros estéricos y electrónicos pueden ser ajustados para afinar y sintonizar las propiedades de un ion metálico coordinado, y así estabilizar complejos que presentan propiedades inusuales: fotoquímicas, estados de oxidación, números de coordinación, geometrías, enlaces y reactividades.¹ En las últimas tres décadas se ha prestado especial interés a los ligantes asimétricos X,Y-donadores, especialmente cuando $\text{X} =$ átomo duro y $\text{Y} =$ átomo blando, lo cual les puede conferir propiedades hemilábiles.² Estos aspectos han inspirado a investigar la síntesis de nuevas especies bidentadas que incorporen un átomo donador blando tal como el azufre. De nuestro conocimiento, actualmente la química de los ligantes β -tioacetoinminatos, SacNac, es escasa, de tal forma que solo existen escasos reportes de ellos.³ Por tal motivo, hemos iniciado en nuestro grupo de trabajo una línea de investigación enfocada a la síntesis de nuevos complejos conteniendo ligantes tipo AcNac y SacNac, así como, a su potencial aplicación como catalizadores y/o compuestos con propiedades farmacológicas. Recientemente, hemos descrito la síntesis y la caracterización de complejos de Pd(II) y de Pt(II) de tipo $[M(\text{SacNac})\text{Me}(\text{PMe}_3)]$ (donde $M = \text{Pd}(\text{II})$, $\text{Pt}(\text{II})$ y $\text{SacNac} = [\text{H}_3\text{CC}(\text{S})\text{CHC}(\text{NAr})\text{CH}_3]$ ($\text{Ar} = \text{Diip}$ o Ms).⁴ Como continuación natural de dichos estudios, en este trabajo se presenta la síntesis y caracterización de nuevos compuestos de coordinación (heterolépticos) de níquel y paladio conteniendo ligantes AcNac y SacNac.

Resultados y Discusión.

La preparación de los ligantes SacNac, **L3** y **L4**, que contienen átomos donadores de N y S, se realizó en dos etapas: inicialmente, con la obtención de los ligantes AcNac, **L1** y **L2**, a partir de la reacción de condensación entre las aminas 2,6-diisopropilnilina (Diip) y 2,4,6-trimetilnilina (Mes), con la acetilacetona, respectivamente. Y la segunda etapa, por la posterior sustitución del átomo de oxígeno por azufre mediante la reacción con el reactivo de Lawesson.⁵ La caracterización de éstos ligantes se llevó a cabo mediante el registro de sus espectros de RMN de ^1H y ^{13}C $\{1\text{H}\}$ y su comparación con los reportados en la bibliografía.⁴

Los ligandos SacNac (**L₃** y **L₄**) se trataron con los precursores de $[\text{NiCl}_2(\text{PMe}_3)_2]$, $[\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$ y $[\text{PdCl}_2(\text{Py})_2]$, y las reacciones se llevaron a cabo utilizando relaciones estequiométricas. Así, la reacción de un

equivalente de los ligandos **L₃** y **L₄** con un equivalente de $[\text{NiCl}_2(\text{PMe}_3)_2]$, a temperatura ambiente en presencia de una base, conduce a la obtención de los complejos **1** y **2** (Ec. 1). En los espectros de RMN de ^1H se aprecian las señales de los ligandos con un ligero desplazamiento y la ausencia de la señal del hidrógeno puente en ambos complejos, lo cual pone de manifiesto la desprotonación y coordinación del ligando al metal. Por otra parte, el protón metínico resuena como un singulete a 6.34 ppm y 6.36 ppm para

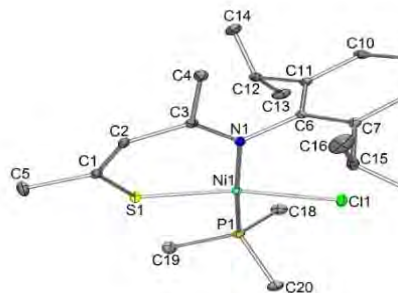
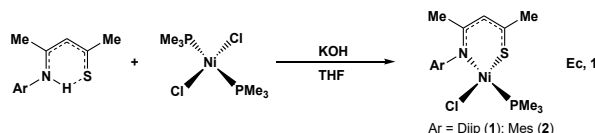


Figure 1. Perspectiva ORTEP del complejo **1** $[\text{Ni}(\text{Cl})(\text{L}_3)(\text{PPMe}_3)]$. Distancias [Å] y ángulos (°) de enlace seleccionados: Ni(1)-S(1) 2.1200(5), Ni(1)-Cl(1) 2.2097(5), Ni(1)-P(1) 2.2014(5), Ni(1)-N(1) 1.9606(14), S(1)-C(1) 1.7182(18), N(1)-C(3) 1.312(2), S1-Ni1-Cl1 166.87(2), S1-Ni1-P1 87.381(19), P1-Ni1-Cl1 82.773(18), N1-Ni1-S1 96.24(4), N1 Ni1 Cl1 94.73(4), N1 Ni1 P1 171.30(4), C1-S1-Ni1 110.68(6).

1 y **2**, respectivamente. Además, se observa a campo alto, un doblete a 1.33 (**1**) y a 1.30 (**2**), que integran para 9H cada uno, asignados a los protones metílicos de la trimetilfosfina coordinada, lo que concuerda con lo mostrado en el espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ de los complejos, por la ausencia de la señal de fosfina libre y la presencia de las señales a -18.0 ppm para **1** y a -16.5 para **2**; así junto con el Cl, completan la esfera de coordinación del metal. La estructura propuesta para estos compuestos fue confirmada mediante estudios de difracción de rayos X de monocristal para el compuesto **1** (Figura 1), en donde se pone de manifiesto la geometría y el modo de coordinación $\kappa^2\text{-N,S}$ del ligante **L₃**.

En el caso de paladio se prepararon los complejos **3** y **4** con los ligante **L₃** y **L₄** en relación M:L (1:1) cuando se parte de la especie trans-dicloro-bis(trifenilfosfina)paladio(II). Sin embargo, cuando el material de partida tiene como ligandos piridinas en posición trans, se logra observar una mezcla de isómeros que varían en concentración relativa dependiendo del efecto estérico del grupo aromático contenido en el fragmento tiocetoiminato; para el caso de mesitilo (Mes) se obtiene una relación de 2:1 entre estas especies **5A** y **5B**, respectivamente; mientras que un grupo aromático más voluminoso, como el diisopropilfenilo, favorece la especie **6A** menos impedida. En el espectro de RMN de ^1H de los complejos **3** y **4**, el protón metínico se observa desplazado a campo alto a 5.21 y 6.02 ppm, respectivamente, con respecto a los ligandos libres, lo cual sugiere su coordinación. Por otro lado, en RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ se presenta un singulete a 33.1 ppm para **3** y, a 33.58 ppm para **4** sugiriendo la presencia de fosfina coordinada en ambos casos. En los espectros RMN de ^1H de los complejos **5** y **6** se observan señales duplicadas en ambos complejos. Por ejemplo, las correspondientes al protón del grupo metino, lo que sugiere la formación de isómeros; ver la Figura 2 correspondiente al complejo **5A** y **5B**. La estructura propuesta para el complejo **3** y **5A** fue confirmada mediante estudios de difracción de rayos X de monocristal, (ver Figura 3 y 4), en donde se pone de manifiesto la geometría y el modo de coordinación $\kappa^2\text{-N,S}$ del ligante **L₃**, para ambos casos.

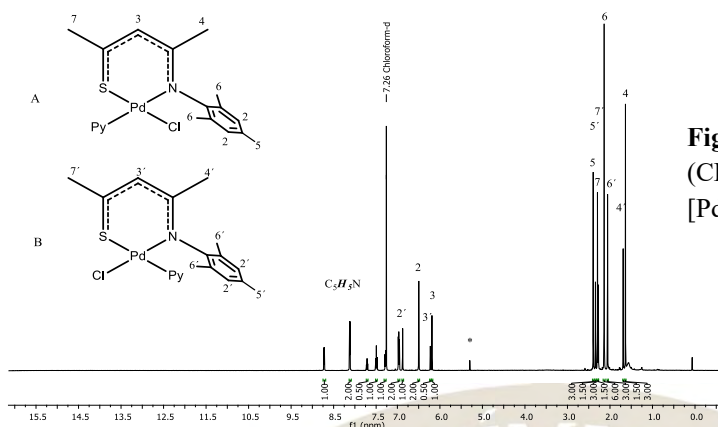


Figura 2. Espectro de RMN de ^1H (CDCl_3 , 500 MHz) del complejo **X**, $[\text{PdCl}(\text{L}_4)\text{Py}]$.

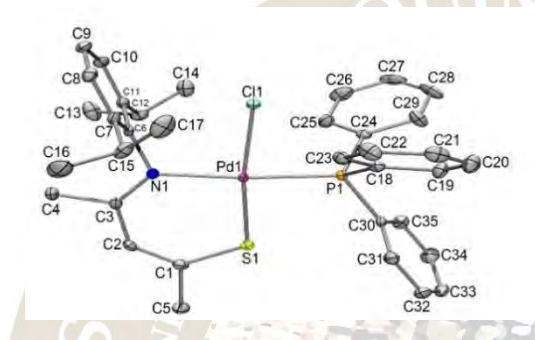


Figure 3. Perspectiva ORTEP del complejo **3** $[\text{PdCl}(\text{L}_3)(\text{PMe}_3)]$.

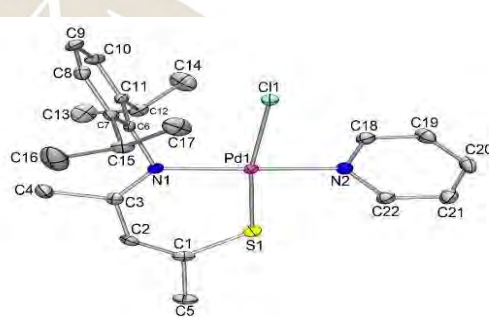


Figure 4. Perspectiva ORTEP del complejo **5A** $[\text{PdCl}(\text{L}_3)(\text{Py})]$.

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 desoxigenados. Todas las reacciones que se efectuaron fueron bajo atmósfera de nitrógeno utilizando la técnica Schlenk. La caracterización de los complejos (1-4) se llevó a cabo mediante técnicas espectroscópicas y analíticas comunes. A más de, el complejo 1, 3 y 4 mediante difracción de rayos-X de monocristal. La síntesis general de los complejos fue la siguiente: en un matraz de tres bocas se colocan 83 mg (0.25 mmol) de $[\text{M}(\text{Cl})_2(\text{X})_2]$ donde $\text{M} = \text{Ni}, \text{Pd}$, $\text{X} = \text{PMe}_3, \text{PPH}_3, \text{Py}$, 60 mg (0.25 mmol) de L_3 se adicionan 20 mL de THF previamente desoxigenado. Se mantiene la mezcla de reacción en agitación y reflujo durante 12 h, bajo atmósfera de N_2 . Luego de ese tiempo se deja enfriar a temperatura ambiente. 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.

Conclusiones

Se sintetizaron los complejos de Níquel y de Paladio de tipo heterolépticos, mediante reacciones en relación estequiométrica 1:1, ligante:metal. En los compuestos de Níquel y Paladio tetra-coordinados, los ligantes SacNac (Diip, Mes) ocupan dos sitios de coordinación, otro sitio lo ocupa un coligante, como puede ser PMe_3 en los de níquel, y en caso de los compuestos de paladio la PPh_3 y la Py. El otro sitio de coordinación restante es ocupado por un átomo de cloro, lo cual completa la esfera de coordinación del metal. Los resultados obtenidos en los complejos de paladio heterolépticos, indican que hay una diferencia apreciable en las características estéricas de los ligantes SacNac (Diip, Mes). Ambos ligantes en el complejo de $[\text{Pd}(\text{SacNac})(\text{Cl})(\text{Py})]$ dan isómeros en relaciones diferentes. Mientras que en los complejos $[\text{Pd}(\text{SacNac})(\text{Cl})(\text{PPh}_3)]$ solo se produce un solo complejo, por impedimento estérico de la PPh_3 .

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.
2. (a) D. J. Mindiola, *Acc. Chem. Res.* 2006, 39, 813. (b) J. Spielmann, D. Piesik, B. Wittkamp, G. Jansen, S. Harder, *Chem. Commun.* 2009, 3455. (c) H. Fan, D. Adhikari, A. A. Saleh, R. L. Clark, F. J. Zuno-Cruz, G. Sanchez Cabrera, J. C. Huffman, M. Pink, D. J. Mindiola, M.-H. Baik, *J. Am. Chem. Soc.* 2008, 130, 17351. (d) A. Jana, S. P. Sarish, H.W. Roesky, C. Schulzke, A. Dring, M. John, *Organometallics* 2009, 28, 2563
3. (a) Corbin, J. L. *Syn. React. Inorg. Metal-Org. Chem.* 1974, 4, 347-354. (b) Zharkova, G. I. and Baidina, I. A. *Russ. J. Coord. Chem.*, 2009, 35, 36–41. (c) Jones, D.; Cavell, K. and Keim, W. J. *Mol. Cat. A: Chem.*, 1999, 138, 37–52.
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.
5. R. Rojas, G. C. Bazan, B. M. Boardman, J. M. Valderrama, F. Munoz, G. Wu, *Organometallics* 2008, 27, 1671–1674. b) D. M. Granum, P. J. Riedel, J. A. Crawford, T. K. Mahle, C. M. Wyss, A. K. Begej, N. Arulsamy, B. S. Pierceand, M. P. Mehn, *Dalton Trans.* 2011, 40, 5881–5890.

Agradecimientos

Los autores agradecen a la SEP “Integración de Redes Temáticas de Colaboración Académica 2015”, por el apoyo otorgado para la realización de este proyecto.



2016
Pachuca, Hidalgo

51° Congreso Mexicano de Química
35° Congreso Nacional de Educación Química

ESTUDIO TEÓRICO-EXPERIMENTAL DE LA LUMINISCENCIA EN COMPUESTOS DE COORDINACIÓN DE AU(I) Y 1,2-(BIS-DIFENILFOSFINO)BENCENO Y FLUOROFENILTIOLOS.

Luis Guillermo Moreno Alcántar, Miguel Castro Martínez, Marcos Flores Álamo, Hugo Torrens Miquel

¹Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México. lgma@comunidad.unam.mx

RESUMEN

En este trabajo se presentan la síntesis, estructura y propiedades de una serie de compuestos binucleares de oro (I) con 2(bis-difenilfosfinofosfina)benzeno y polifluorofeniltiolatos $[Au_2SRf_2(dppB)]$ ($Rf=C_6F_4CF_3$ **1**, C_6F_5 **2**, C_6HF_4 **3**, $C_6H_3F_2$ -2,3 **4**, $C_6H_3F_2$ -3,4 **5**, C_6H_4F -2 **6**, C_6H_4F -3 **7**, C_6H_3F -4 **8**, $C_6H_4(CF_3)$ -2 **9**, $C_6H_4(CF_3)$ -4 **10**) en los que se ha observado evidencia de la existencia de interacciones aurofílicas (Au-Au). Se analiza la influencia del ligante fluorado sobre las propiedades de los compuestos por medio de cálculos teóricos.

INTRODUCCIÓN

El oro es uno de los metales más inertes sobre la faz de la tierra, es estable al aire y a la mayoría de los agentes químicos corrosivos, el procedimiento más extendido para oxidarlo involucra el uso de agua regia para obtener el ácido tetracloroáurico; desde la última mitad del siglo XX el estudio de la química de los compuestos de oro en estados de oxidación +1, +3 y, más recientemente, +2 ha venido en aumento [1]. La evidencia de las interacciones Au-Au fueron descritas por primera vez en la década de 1980 cuando Schmidbaur trató una fosfina con una sal de oro(I). Se espera que la mayoría de los cationes metálicos por la naturaleza de sus cargas se repelan, sin embargo un importante número de ejemplos de cationes que contienen configuraciones $[d^8-d^{10}-s^2]$ presentan interacciones metalofílicas. Se ha encontrado evidencia de que particularmente los compuestos que presentan la capa d llena tienen interacciones metalofílicas más fuertes. Schmidbaur definió a las interacciones aurofílicas como “una afinidad sin precedentes entre átomos de oro con configuraciones electrónicas de capa llena y cargas eléctricas similares”[2].

Muchos compuestos de oro (I) han mostrado tendencia a establecer interacciones Au-Au cuando las características estéricas de los ligandos lo permiten pueden observarse interacciones intermoleculares M—M, a las cuales se les denomina “no soportadas” (Figura 1 A), en el caso de que exista un ligante tipo puente que favorezca la interacción M—M intramolecular, pero presente libertad rotacional se habla de interacciones parcialmente soportadas (Figura 1 B) y cuando existen ligandos puente que obliguen la prevalencia de la interacción se dice que son interacciones soportadas (Figura 1 C) [3].

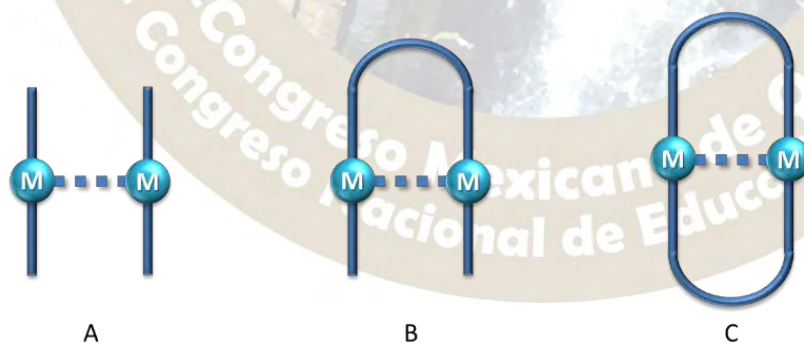


Figura 1 Tipos de interacción metal-metal.

En muchas ocasiones se ha visto que la existencia de interacciones Au-Au genera luminiscencia. La potencial aplicación de los sistemas luminiscentes en la elaboración de sensores ha venido a más, y existen ya reportes de varios sensores químicos luminiscentes basados en interacciones aurofílicas, lo cual es un incentivo a continuar el estudio de este tipo de sistemas [4].

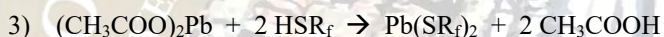
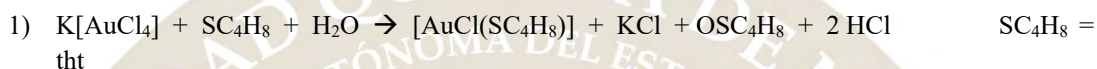
La teoría de los funcionales de densidad (DFT) es un método computacional de modelado molecular que se emplea para investigar la estructura electrónica (principalmente el estado fundamental) de un sistema multielectrónico para determinar sus propiedades mediante funcionales de densidad electrónica. Se

emplearan los cálculos de DFT para estudiar la naturaleza energética y electrónica de las interacciones aurofilicas.

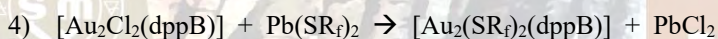
Nuestro grupo de investigación ha estudiado la influencia de ligantes que contienen recursos naturales mexicanos, azufre y flúor, versátiles cuyas propiedades estéricas y electrónicas pueden ser controladas racionalmente, esto ha permitido estudiar los efectos de esas propiedades sobre centros metálicos y sus propiedades: actividad catalítica, efecto *trans*, RMN, etc. [5], este tipo de estudios pueden llevarse a cabo a fin de estudiar la interacción aurofilica.

EXPOSICIÓN

Las reacciones químicas relevantes para la discusión presentada en este trabajo son las siguientes



$\text{R}_f = \text{C}_6\text{F}_4\text{CF}_3$ **1**, C_6F_5 **2**, C_6HF_4 **3**, $\text{C}_6\text{H}_3\text{F}_2$ -2,3 **4**, $\text{C}_6\text{H}_3\text{F}_2$ -3,4 **5**, $\text{C}_6\text{H}_4\text{F}$ -2 **6**, $\text{C}_6\text{H}_4\text{F}$ -3 **7**, $\text{C}_6\text{H}_3\text{F}$ -4 **8**, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CF}_3)$ -2 **9**, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CF}_3)$ -4 **10**



DISCUSION DE RESULTADOS

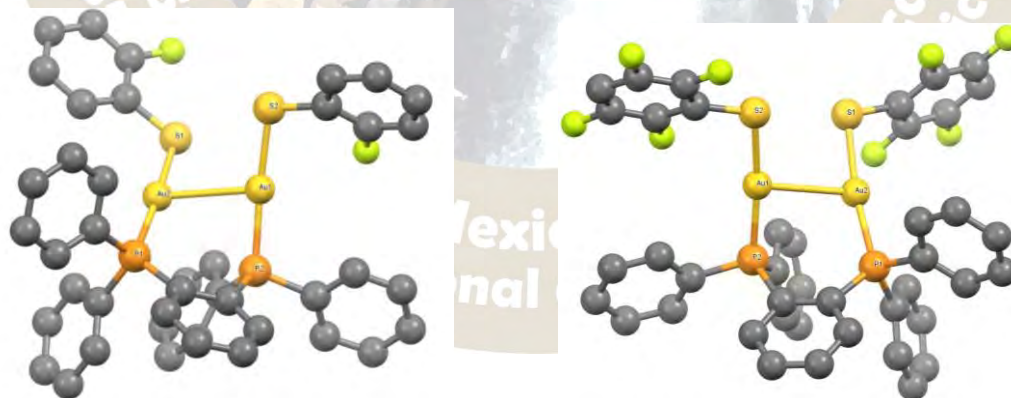


Figura 2 Estructuras determinadas por difracción de rayos x para los compuestos 3 y 6. Los hidrógenos han sido omitidos para mayor claridad.

La figura 2 Muestra las estructuras obtenidas por difracción de RX de monocristal de los compuestos $[\text{Au}_2(\text{SC}_6\text{HF}_4-4)_2(\text{dppB})]$ (**3**) y $[\text{Au}_2(\text{SC}_6\text{H}_4\text{F}-2)_2(\text{dppB})]$ (**6**), ambas estructuras muestran la existencia de interacciones aurofilicas soportadas por la difosfina, la presencia del puente rígido de tipo fenilo favorece la interacción generando estructuras análogas. Las distancias Au-Au para este par de estructuras son de 2.986 y 2.921 Å respectivamente lo cual denota fuertes interacciones aurofilicas. La geometría de

coordinación alrededor del oro es lineal. La tabla muestra algunos ángulos y distancias relevantes en estas dos estructuras.

Tabla 2 Principales distancias y ángulos observados en las estructuras 3 y 6.

	Compuesto	$[\text{Au}_2(\text{SC}_6\text{HF}_4\text{-4})_2(\text{dppB})]$ (3)	$[\text{Au}_2(\text{SC}_6\text{H}_4\text{F-2})_2(\text{dppB})]$ (6)
Distancias (Å)	Au1-Au2	2.9862	2.9213
	Au1-P2	2.2572	2.2635
	Au2-P1	2.2602	2.2649
	Au1-S2	2.2929	2.3016
	Au2-S1	2.2939	2.3015
	P1-C7	1.825	1.837
	P2-C8	1.826	1.838
	Ángulos	P2-Au1-S2	172.59
P1-Au2-S1		171.75	174.95
C8-P2-Au1		110.67	109.08
C7-P1-Au2		119.87	120.37
Au1-S2-C1		102.2	107.59
Au2-S1-C37		104.8	104.75
P1-C7-C8-P2		12.69	9.85
Torsiones	S2-Au1-Au2-S2	43.58	58.86

Es destacable que en las estructuras mostradas los átomos de fósforo resultan no ser equivalentes, esto debido en gran medida a la torsión generada por la interacción Au-Au. En el caso del compuesto **6** (Figura 2 A) uno de los fósforos se encuentra 9.8° fuera del plano del benceno, mientras que para el compuesto **3** la torsión es de 12.7° . Los átomos de azufre en las estructuras mostradas presentan una geometría cercana a la tetraédrica. En ambas estructuras uno de los átomos de fósforo presenta una distorsión importante del tetraedro con ángulo C-P-Au de $\sim 120^\circ$.

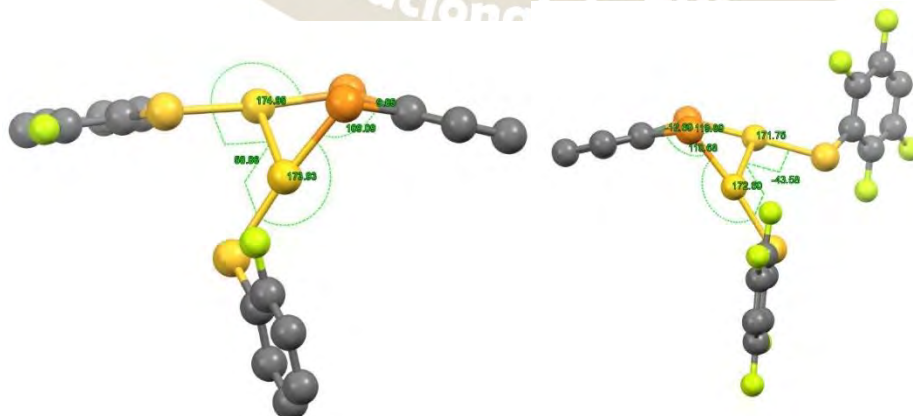


Figura 3 Vistas laterales a través del plano de los anillos de benceno para los compuestos 3 y 6.

MATERIALES Y METODOS

Los disolventes y reactivos fueron obtenidos de fuentes comerciales y utilizados sin tratamiento adicional a menos que se indique algo diferente. El precursor $[\text{Au}_2\text{Cl}_2(\text{dppB})]$ se sintetizó de acuerdo a lo reportado en la literatura [2]. Los estudios de difracción de rayos X se realizaron en un difractómetro de rayos X-monocristal gemini con detector atlas de 135 mm de área activa. Los espectros de RMN se obtuvieron con un espectrómetro Varian modelo VNMRS de 400 MHz. Los estudios de IR se realizaron en un Perkin-Elmer Spectrum 400. La espectrometría de masas FAB⁺ se efectuó en una unidad The MStation JMS-700.

Síntesis de los compuestos $[\text{Au}_2(\text{SR}_f)_2(\text{dppB})]$

A una suspensión del tiolato de plomo fluorado $\text{Pb}(\text{SR}_f)_2$ correspondiente (0.22 mmol) en 10 mL de acetona se agrega una disolución de 200 mg (0.22 mmol) de $[\text{Au}_2\text{Cl}_2(\text{dppB})]$ en 10 mL de diclorometano, tras 5 horas de agitación a temperatura ambiente se observa la desaparición del color amarillo del tiolato, y la prevalencia de un precipitado blanco que se elimina por filtración, tras disminuir el volumen de la solución remanente hasta ~2 mL, se agregan 10 mL de hexano para obtener un polvo blanco estable al aire que se filtra y lava con hexano. Los rendimientos observados van del 70 al 85%. Los compuestos obtenidos se caracterizan mediante técnicas espectroscópicas y espectrométricas de uso común (AE, IR, UV-Vis, ¹H-RMN, ³¹P-RMN, ¹⁹F-RMN y MS-FAB⁺) en algunos casos se han conseguido cristales de calidad suficiente para realizar estudios de difracción de rayos X. Todos los compuestos obtenidos presentan luminiscencia en el visible al irradiar UV en 365 nm.

CONCLUSIONES

Las metodologías sintéticas utilizadas permiten obtener los compuestos de coordinación buscados en rendimientos aceptables.

Existen evidencias de que en estado sólido los compuestos obtenidos establecen interacciones aurofílicas intramoleculares, soportadas por el puente de la dppB, estas interacciones tienen importante influencia en el arreglo estructural de los compuestos.

Los compuestos sintetizados presentan luminiscencia visible.

BIBLIOGRAFIA

- [1] Janiak, C.; Hoffmann, R. *Inorg. Chem.* **1989**, 28 (25), 2743–2747.
- [2] Schmidbaur, B. H., & Graa, W. *Angew., Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, 27(3), 417-419
- [3] Schmidbaur, H.; Schier, A. *Chem. Soc. Rev.* **2008**, 37 (9), 1931–1951.
- [4] He, X.; Yam, V. W. W. *Coord. Chem. Rev.* **2011**, 255 (17-18), 2111–2123.
- [5] Moreno-Alcántar, G.; Arroyo, M.; Bautista, J. L.; Bernès, S.; Esturau-Escofet, N.; Torrens, H. *J. Fluor. Chem.* **2013**, 156, 61–65.

COMPUESTOS DINUCLEARES DE HIERRO CON POSIBLE APLICACIÓN EN UNA HOJA ARTIFICIAL.

Reyes-López, Ottmar¹; Rosales-Hoz, María del Jesús².

¹UPIITA-IPN. Av. Instituto Politécnico Nacional 2580, Col. Barrio la Laguna Ticomán, México D.F. C.P. 07340.

²Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del IPN, Av. Instituto Politécnico Nacional 2508, Col. San Pedro Zacatenco, México D.F. C.P. 07000

e-mail: oreyesl@ipn.mx.

Resumen.

Se reportan los resultados preliminares de la obtención de análogos artificiales de sistemas enzimáticos basados en arreglos dinucleares de hierro. El estudio de estos compuestos tiene por intención contribuir en el desarrollo de dispositivos para la fotosíntesis artificial, como una alternativa para generar fuentes de energía limpias y renovables a través de la oxidación de la molécula de agua y la consecuente generación de hidrógeno. Con la finalidad de estabilizar cinéticamente a los compuestos, se ha propuesto que estos contengan en la estructura ligantes tiolato puente sobre la estructura base del $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$, para luego provocar una polarización en el enlace Fe-Fe por medio de diversas bases de Lewis, como la bipyridina, fenantrolina y trifenilfosfina. Aunque aún está en curso la determinación de las propiedades químicas de las especies generadas, se reportan algunos de los datos concernientes a la caracterización espectroscópica de los compuestos $\text{Fe}_2(\text{CO})_5\text{PPh}_3(\mu\text{-SPh})_2$, $\text{Fe}_2(\text{CO})_5\text{PPh}_3(\mu\text{-SC}_6\text{H}_5\text{F})_2$ y $\text{Fe}_2(\text{CO})_5\text{PPh}_3(\mu\text{-SC}_6\text{F}_5)_2$ y $\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-SC}_6\text{F}_5)(p\text{-SC}_6\text{F}_5-\mu\text{-SC}_6\text{F}_4)$, este último obtenido de manera fortuita al hacer la reacción con una muestra de pentafluorotiofenol que llevaba algún tiempo almacenada.

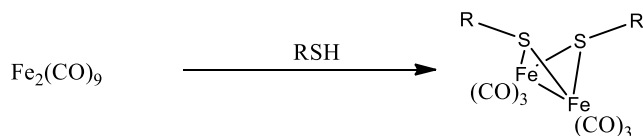
Introducción

En años recientes se ha planteado la posibilidad de desarrollar la fotosíntesis artificial como una alternativa para generar fuentes de energía limpias y renovables [1 - 3], las metodologías para lograrlo son muy variadas, muchas están encaminadas a la imitación del "complejo de evolución de oxígeno" (CEO) para producir la oxidación de la molécula de agua y la consiguiente generación de huecos y electrones sobre un material semiconductor. Algunos estudios han planteado la posibilidad de imitar la acción de algunas enzimas como las Fe-hidrogenasas, propias de algunas bacterias, en las que se estima que la parte reactiva es un arreglo dinuclear de átomos de hierro [4, 5]. La intención de este trabajo es la de sintetizar análogos de estos sistemas enzimáticos para su implementación futura en una hoja artificial.

Es posible que la actividad catalítica resida en el hecho de provocar la aparición de un hidruro terminal localizado sobre uno de los átomos de hierro de la estructura, mismo que se vería favorecido al provocar cierta polarización del enlace Fe-Fe. Esto podría verse adicionalmente acentuado si se introduce un ligante que sea buen electrodonador en uno de los centros metálicos. Con esa intención se han preparado diversos derivados del nonacarbonildihierro, en los que se han introducido ligantes tiolato para conseguir una estructura tipo mariposa. La función de dichos ligantes es mantener la integridad del sistema dinuclear, al tiempo de producir diferentes grados de donación σ y aceptación π , para luego intentar la sustitución de un ligante carbonilo por otro ligante electrodonador, como pueden ser fosfinas y aminas.

Resultados y discusión.

El esquema de reacción para la obtención de materias primas se muestra en el esquema 1, todas las reacciones procedieron bajo condiciones suaves (hexano y temperatura ambiente) para dar como producto mayoritario al compuesto tipo "mariposa", en el que se han integrado a la estructura dinuclear dos ligantes tiolato (aún cuando se disminuye la proporción estequiométrica del ligante). Sólo ha podido aislarse al producto monosustituído en la reacción con el ligante Ph-SH, pero este se obtiene sólo en trazas y descompone rápidamente.



Esquema 1. Reacciones en hexano (a temperatura ambiente) para la obtención de derivados disustituídos, con R = -C₆H₅, -C₆H₄F y -C₆F₅.

Con la finalidad de provocar polarización del enlace Fe-Fe se hicieron reacciones exploratorias entre el Fe₂(CO)₆(μ-SPh)₂ y ligantes bidentados como la fenantrolina y la bipyridina. Las reacciones parecen estar gobernadas por la termodinámica en la forma del efecto quelato, de tal suerte que los productos de reacción son derivados de la descomposición del sistema dinuclear de hierro. De estos, ha sido identificado el compuesto mononuclear Fe₂(phen)₃Cl₂, que al parecer fue producido a partir de la solvólisis con cloroformo, que era el medio de reacción.

Con la intención de minimizar los productos de descomposición del sistema dinuclear, los compuestos tipo mariposa fueron puestos en presencia de un equivalente de trifenilfosfina, y se obtuvieron los derivados (Fe₂(CO)₅PPh₃(μ-SPh)₂, Fe₂(CO)₅PPh₃(μ-SC₆H₅F)₂ y Fe₂(CO)₅PPh₃(μ-SC₆F₅)₂, es decir; el producto de sustitución de un carbonilo en todos los casos. La resonancia magnética nuclear revela que los compuestos presentan un comportamiento dinámico en el que parecen coexistir por lo menos dos conformeros, pero hasta el momento no es concluyente si estos se deben al intercambio entre posiciones axial y ecuatorial de la fosfina o a la inversión del par electrónico libre sobre los átomos de azufre, que daría por resultado el intercambio entre los isómeros *syn-anti* y *anti-anti*.

En el estado sólido, los compuestos Fe₂(CO)₅PPh₃(μ-SPh)₂ y Fe₂(CO)₅PPh₃(μ-SC₆H₅F)₂ presentan un ligero sesgo en uno de los anillos unidos al átomo de azufre, de modo que coincide cara a cara con uno de los fenilos de la fosfina, posiblemente a causa de una interacción entre nubes π, como se muestra en la figura 1.

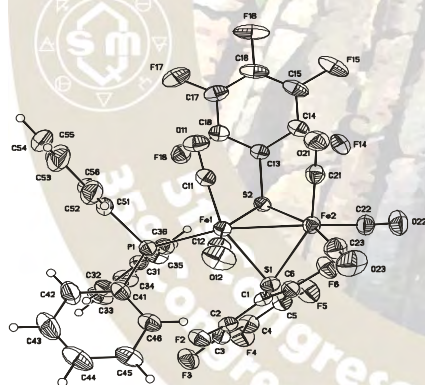


Figura 1. ORTEP del compuesto Fe₂(CO)₅(PPh₃)(μ-SC₆F₅)₂.

Mientras se preparaba el compuesto Fe₂(CO)₆(μ-SC₆F₅)₂ a partir de nonacarbonildihierro y una muestra de pentafluorotiofenol que llevaba cierto tiempo almacenada, se obtuvo el compuesto Fe₂(CO)₆(μ-SC₆F₅)(*p*-SC₆F₅-μ-SC₆F₄) en un rendimiento del 10% e identificado inicialmente a partir de la difracción de rayos X de monocristal (figura 2). Los posibles caminos de reacción para obtenerlo son: *i*) aquel en el que el C₆F₅SH sufriera una dimerización por medio de una sustitución nucleofílica aromática para generar *p*-SC₆F₅-C₆F₄SH, que luego reaccionaría con el nonacarbonildihierro, o bien; *ii*) que la dimerización en el ligante ocurra posteriormente a su coordinación con el cúmulo dinuclear de partida. Se llevaron a cabo diversos ensayos para obtener la estructura dimérica del ligante que validan la primera hipótesis [6], de modo que la ruta sintética es la mostrada en el esquema 2.

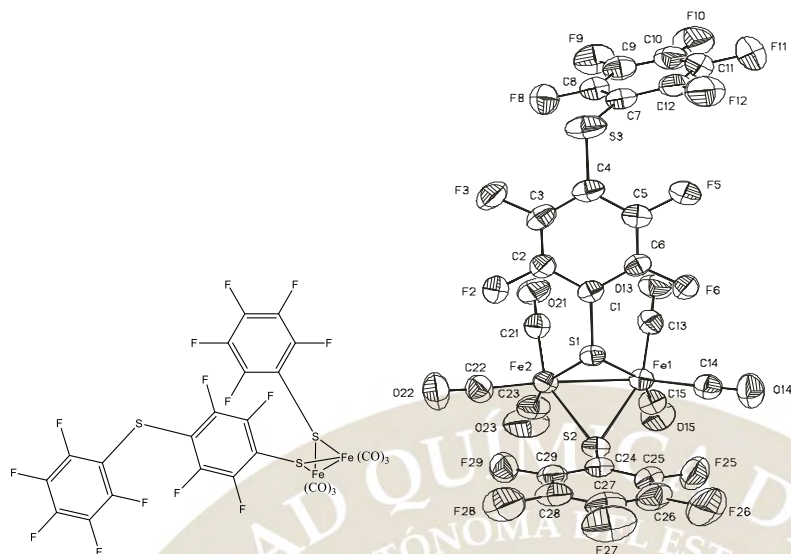
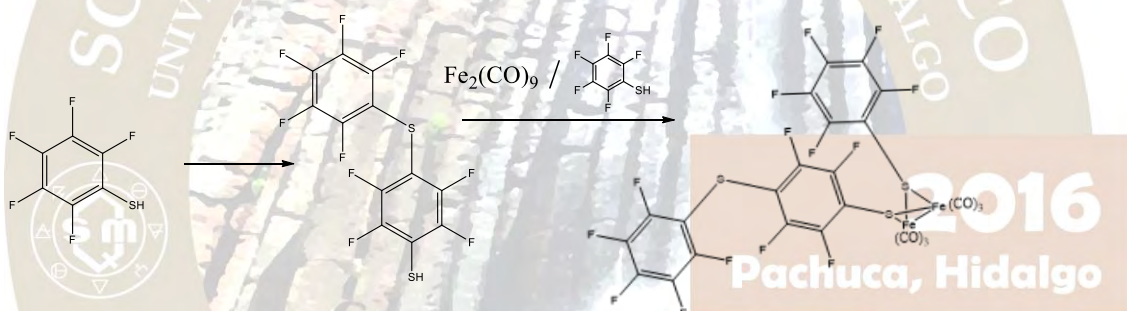


Figura 2. Estructura molecular del $\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-SC}_6\text{F}_5)(p\text{-SC}_6\text{F}_5\text{-}\mu\text{-SC}_6\text{F}_4)$. Algunas distancias interatómicas (angstrom) y ángulos relevantes son: $\text{Fe}(1)\text{-Fe}(2)$ 2.4894(6), $\text{Fe}(1)\text{-S}(1)$ 2.2771(7), $\text{Fe}(1)\text{-S}(2)$ 2.2876(8), $\text{Fe}(2)\text{-S}(1)$ 2.2737(7), $\text{Fe}(2)\text{-S}(2)$ 2.2969(8), $\text{C}(7)\text{-S}(3)\text{-C}(4)$ 101.53(13)°.



Esquema 2: Ruta de síntesis para la obtención del $\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-SC}_6\text{F}_5)(p\text{-SC}_6\text{F}_5\text{-}\mu\text{-SC}_6\text{F}_4)$.

Materiales y métodos.

Todas las reacciones se han llevado a cabo bajo atmósfera inerte de nitrógeno gaseoso, utilizando técnicas Schlenk. Los disolventes empleados fueron despojados de trazas de humedad. Los productos fueron separados empleando sílica gel 230-400 empleando hexano como fase móvil. Una vez puros, los productos son relativamente estables y en algunos casos fue posible manipularlos en contacto con el aire. Los espectros de infrarrojo fueron obtenidos con un equipo Perkin-Elmer FT-IR 16F PC, mientras que la resonancia magnética nuclear con equipos JEOL ECA-500 (^1H , 500 MHz; ^{13}C 125.76 MHz; ^{31}P 161.8 MHz), usando CDCl_3 ó CD_2Cl_2 como disolventes y TMS como referencia externa. La espectrometría de masas fue llevada a cabo empleando un equipo Agilent LC/LCMSD modelo 1969A con detector de tiempo de vuelo y ionización por electrospray (ESI-TOF).

Conclusiones

La aparición de derivados mononucleares como el compuesto $\text{Fe}(\text{phen})_3\text{Cl}_2$ puede deberse a efectos termodinámicos importantes como el efecto quelato, por lo que resulta importante la correcta selección de ligantes, que sean buenos electrodonadores, pero que no promuevan la fragmentación de la estructura. En este sentido las fosfinas pueden ser buenos candidatos, sin embargo, será necesario modular las características sigma-donador/pi-aceptor para alcanzar las diferencias en la polaridad y la estabilidad estructural deseadas.

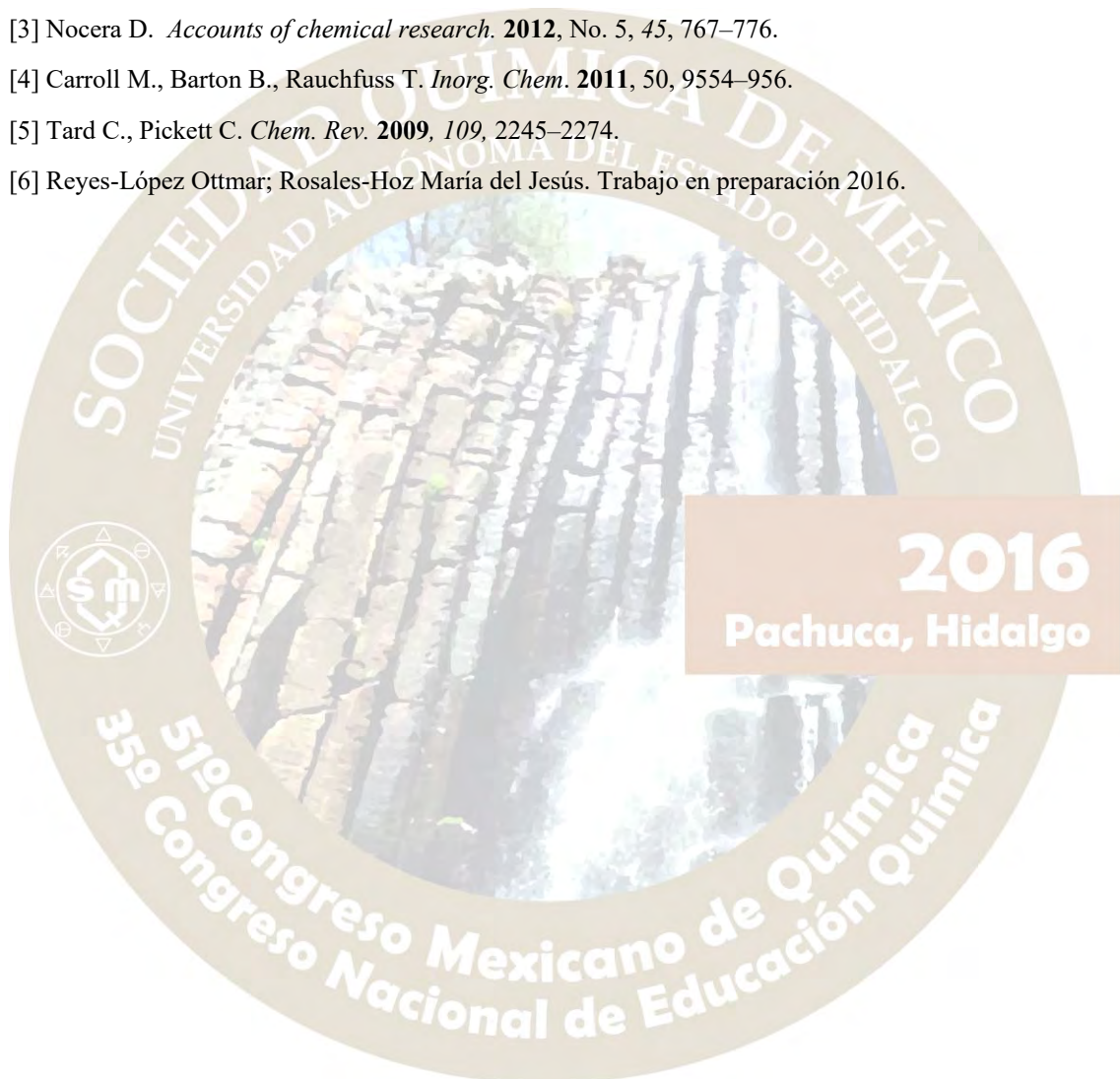
El complejo $\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-SC}_6\text{F}_5)_2$ no produce al $\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-SC}_6\text{F}_5)$ (*p*- SC_6F_5 - μ - SC_6F_4) en presencia de pentafluorotiofenol, la formación del segundo resulta de la sustitución nucleofílica aromática previa la coordinación con el sistema dinuclear $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$, al parecer promovida por una base de Lewis.

Agradecimientos

Ana Lilia Carrasco González, Instituto Politécnico Nacional, CONACyT y Cinvestav

Referencias

- [1] Han Z., Tongxiang F., Di Z., *Chem. Cat. Chem*, **2011**, 3, 513 – 528.
- [2] Michl J, Albinsson B., *Nature Chem.*, **2011**, 3, 268-269
- [3] Nocera D. *Accounts of chemical research*. **2012**, No. 5, 45, 767–776.
- [4] Carroll M., Barton B., Rauchfuss T. *Inorg. Chem.* **2011**, 50, 9554–956.
- [5] Tard C., Pickett C. *Chem. Rev.* **2009**, 109, 2245–2274.
- [6] Reyes-López Ottmar; Rosales-Hoz María del Jesús. Trabajo en preparación 2016.



QUÍMICA MEDICINAL(QMED)

SÍNTESIS, ACTIVIDAD ANTIPARASITARIA Y SIMULACIONES *IN SILICO* DE DERIVADOS DE BIS[4-(1H-BENCIMIDAZOL-2-IL) FENOXI]PROPANO.

Carlos A. Méndez-Cuesta^a, Miguel Ángel Herrera-Rueda^b, Sergio Hidalgo-Figueroa^b, Hugo Tlahuext^c, Rosa Moo-Puc^d, Manuel Chan-Bacab^e, Emanuel Hernández-Núñez^f, Oscar Mendez-Lucio^g, José L. Medina-Franco^h, Gabriel Navarrete-Vázquez^b.

^aUniversidad Autónoma Metropolitana Unidad Xochimilco, Calzada del Hueso 1100, Ciudad de México, 04960, México.

^bFacultad de Farmacia, Universidad Autónoma del Estado de Morelos, Cuernavaca, Morelos 62209, México.

^cCentro de Investigaciones Químicas, Universidad Autónoma del Estado de Morelos, Cuernavaca, Morelos 62209, México.

^dUnidad Interinstitucional de Investigación Médica, IMSS-Facultad de Medicina, UADY, Mérida, Yucatán 97000, México.

^eDepartamento de Microbiología Ambiental y Biotecnología, Universidad Autónoma de Campeche, Campeche 24030, México.

^fCátedra CONACyT, Departamento de Recursos del Mar, Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del IPN, Unidad Mérida, 97310, Yucatán, México.

^gCentre for Molecular Informatics, Department of Chemistry, University of Cambridge, Cambridge, CB2 1EW, UK

^hFacultad de Química, Departamento de Farmacia, Universidad Nacional Autónoma de México, Avenida Universidad 3000, México City 04510, México.

Correo: cmendezc@correo.xoc.uam.mx

RESÚMEN

Doce nuevos híbridos de bencimidazol y propamidina se prepararon empleando una ruta corta de síntesis. Se evaluaron *in vitro* contra *Giardia intestinalis*, *Trichomonas vaginalis* y *Leishmania mexicana*. La mayoría de los análogos mostraron buena actividad ($CI_{50} < 1 \mu M$). El compuesto **2** (1,3-bis[4-(5-metil-1H-bencimidazol-2-il)fenoxi]propano) fue el más activo contra todos los protozoarios evaluados. El estudio de relaciones estructura-actividad de estos híbridos proporcionará nuevos compuestos contra enfermedades causadas por protozoarios.

INTRODUCCIÓN

Las infecciones causadas por protozoos como *Giardia intestinalis*, *Trichomonas vaginalis* y *Leishmania mexicana*, son enfermedades extendidas en todo el mundo que afectan principalmente a países en vía de desarrollo, donde no sólo prevalecen las temperaturas tropicales, sino también las malas condiciones sanitarias y de higiene, así como la migración a otros países [1,2]. *G. intestinalis* es un protozoario que causa calambres abdominales, náuseas, distensión abdominal, vómitos, diarrea y mala absorción intestinal, lo cual es un problema grave sobre todo en niños, que son la población más vulnerable [3,4]. *T. vaginalis* afecta principalmente el tracto urogenital de los hombres y las mujeres, invade el epitelio escamoso que conduce a la vaginitis/prostatitis, aumentando el riesgo de transmisión del VIH e incrementa el riesgo de bajo peso en los recién nacidos [5]. La leishmaniasis se manifiesta desde pequeños nódulos cutáneos hasta la destrucción de los tejidos. En su forma más grave, los parásitos pueden migrar hasta los órganos vitales [6]. Los tratamientos contra la giardiasis y trichomoniasis como los 5-nitroheterociclos (metronidazol,

secnidazol, nitazoxanida, etc.), así como contra la leishmaniasis (antimoniales pentavalentes, anfotericina B, pentamidina, propamidina, miltefosina, etc.) son largos, costosos y se tienen reportes de cepas resistentes a estos fármacos [2, 7, 8]. Nuevas alternativas como los derivados de benzimidazol proporcionan alternativas terapéuticas debido a su amplio espectro antiprotozoario [9-14]. Por otro lado, la propamidina es el homólogo inferior de la pentamidina, la cual se utiliza para el tratamiento de la tripanosomiasis africana humana (enfermedad del sueño), leishmaniasis visceral y neumonía por *Pneumocystis jiroveci* [14, 15].

En este trabajo se reporta el diseño y la síntesis de nuevos compuestos híbridos entre propamidina y benzimidazol (**Fig. 1**). Esto como parte de nuestro continuo esfuerzo hacia la búsqueda de información básica respecto a los requerimientos estructurales para una amplia actividad antiprotozoaria de híbridos de benzimidazol [14].

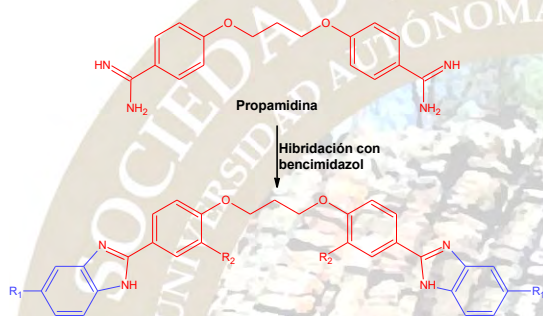
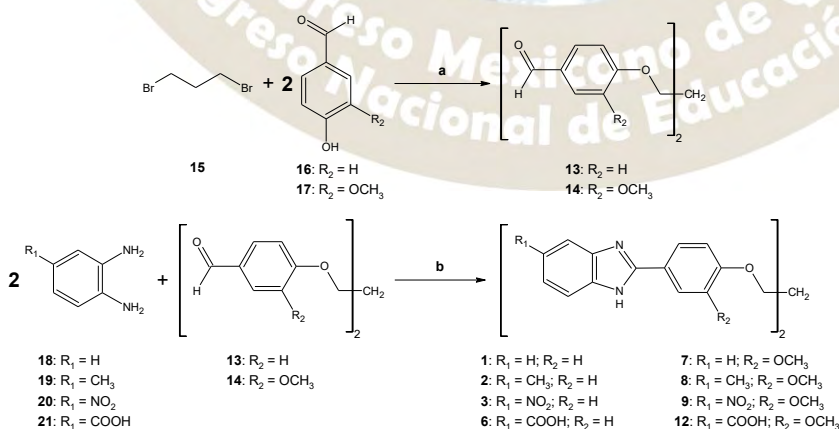


Fig 1. Diseño de los compuestos híbridos 1-12.

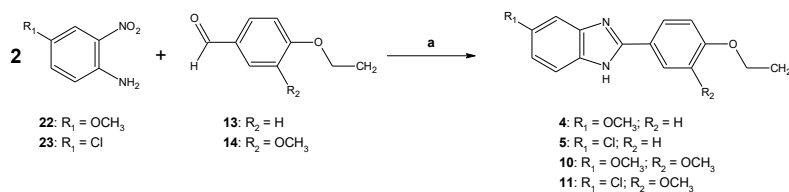
RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Parte Química

Los bis-aldehídos sustituidos **13** y **14** se prepararon utilizando reacciones similares a la reportada por Torres-Gómez y colaboradores [14]. 4-Hidroxibenzaldehído (**16**) o 4-hidroxi-3-metoxibenzaldehído (**17**) se hicieron reaccionar con 1,3-dibromopropano (**15**) en presencia de carbonato de potasio en condiciones S_N2 para dar los éteres **13** y **14**. La reacción de ciclocondensación de éstos con las correspondientes 4-substituido-1,2-fenilendiaminas **18-21** y metabisulfito de sodio en etanol, dio como resultado los correspondientes híbridos **1-3**, **6-9** y **12** con rendimientos moderados (**Esquema 1**).



Esquema 1. Reactivos y condiciones: (a) acetona, K_2CO_3 , t.a., 4 h; (b) 2.2 equivalentes de $Na_2S_2O_5$, $H_2O:EtOH$, t.a., 8 h.

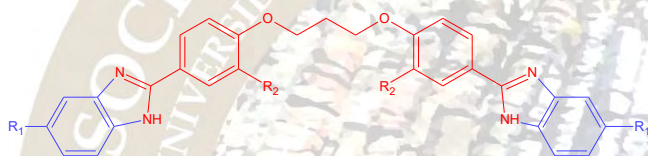


Esquema 2. Reacción de reducción y ciclación de un solo paso: (a) 10 equivalentes de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$, $\text{H}_2\text{O}:\text{EtOH}$, t.a., 8 h.

Los compuestos **4**, **5**, **10** y **11** se prepararon usando una reacción de reducción-ciclación de un solo paso, donde se hicieron reaccionar los bis-aldehídos **13** y **14** con el correspondiente 5-sustituido-2-nitroanilina (**22**, **23**) en presencia de ditionito de sodio y una mezcla de agua:etanol como disolvente (**Esquema 2**). Los productos brutos se obtuvieron con un rendimiento del 83-89 %. Las estructuras de los bis (1*H*-benzimidazoles) se corroboraron mediante el uso de técnicas espectroscópicas y espectrométricas.

Evaluación biológica

Los nuevos híbridos de propamidina y benzimidazol (**1-12**) se probaron *in vitro* como agentes antiprotozoarios. Los ensayos biológicos resultados contra los tres protozoos ensayados se resumen en la Tabla 1.



Compuesto	R ₁	R ₂	CI ₅₀ (□M)		
			<i>G. intestinalis</i>	<i>T. vaginalis</i>	<i>L. mexicana</i>
1	-H	-H	0.295	1.811	4.02
2	-CH ₃	-H	0.007	0.913	1.22
3	-NO ₂	-H	7.312	6.157	na
4	-OCH ₃	-H	0.686	0.068	12.57
5	-Cl	-H	0.482	0.201	>10
6	-COOH	-H	0.428	0.127	na
7	-H	-OCH ₃	0.262	0.449	5.18
8	-CH ₃	-OCH ₃	1.061	0.091	na
9	-NO ₂	-OCH ₃	1.141	0.197	na
10	-OCH ₃	-OCH ₃	0.154	0.353	na
11	-Cl	-OCH ₃	0.673	2.981	na
12	-COOH	-OCH ₃	0.692	0.147	na
Pentamidine	-	-	0.891	2.414	13.32
Metronidazole	-	-	1.286	0.286	na
Propamidine	-	-	1.417	2.832	2.70

na: No activo a 50 μM

Modelado Molecular

Basado en los ensayos *in vitro*, se seleccionó el compuesto **2** para realizar el estudio de acoplamiento molecular con la secuencia de ADN d(CGCAAATTTGCG)₂, observándose que se une el surco menor

mediante puentes de hidrógeno e interacciones de van der Waals (Fig 2), interacciones similares reportadas con propamidina [16, 17].

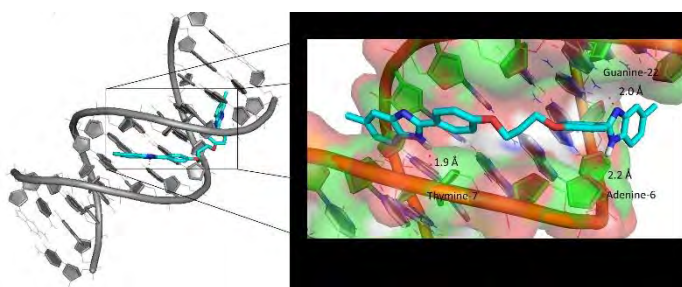


Fig. 2. Modelado molecular del compuesto 2 con el dodecamero de ADN.

CONCLUSIÓN

Se sintetizaron y evaluaron *in vitro* 12 híbridos de propamidina y bencimidazol frente a un panel de tres protozoarios. Los resultados muestran que la mayoría de los compuestos demuestran actividad comparable con fármacos como metronidazol y pentamidina. El compuesto **2** muestra la mejor actividad, en particular contra *G. intestinalis* y *L. mexicana*. El estudio demuestra que el reemplazamiento bioisostérico de amidina por bencimidazol en la propamidina resulta en un aumento de la actividad antiprotozoaria.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] Escobedo, A. A.; Almirall, P.; Robertson, L. J.; Franco, R. M. B.; Hanevik, K.; Mørch, K.; Cimerman, S. Giardiasis: The Ever-Present Threat of a Neglected Disease. *Infect. Disord. Drug Targets*, **2010**, *10*(5), 329–348.
- [2] Hernández-Luis, F.; Hernández-Campos, A.; Castillo, R.; Navarrete-Vázquez, G.; Soria-Arteche, O.; Hernández-Hernández, M.; Yépez-Mulia, L. Synthesis and Biological Activity of 2-(trifluoromethyl)-1*H*-Benzimidazole Derivatives against Some Protozoa and Trichinella Spiralis. *Eur. J. Med. Chem.*, **2010**, *45*, 3135–3141.
- [3] Khan, S.; Khan, I.; Chauhan, P. M. S. Antileishmanial Chemotherapy: Present Status and Future Perspectives. *Chem. Biol. Interface*, **2015**, *5*(1), 1–28.
- [4] Valladares-Méndez, A.; Hernández-Núñez, E.; Cedillo-Rivera, R.; Moo-Puc, R.; Barbosa-Cabrera, E.; Orozco-Castellanos, L. M.; Rivera-Leyva, J. C.; Navarrete-Vázquez, G. Synthesis, *in vitro* and *in vivo* Giardicidal Activity, and Pharmacokinetic Profile of a New Nitazoxanide Analog. *Med. Chem. Res.*, **2014**, *23*(6), 3157–3164.
- [5] Kusdian, G.; Gould, S. B. The Biology of Trichomonas Vaginalis in the Light of Urogenital Tract Infection. *Mol. Biochem. Parasitol.*, **2014**, *198*(2), 92–99.
- [6] Navarrete-Vázquez, G.; Chávez-Silva, F.; Colín-Lozano, B.; Estrada-Soto, S.; Hidalgo-Figueroa, S.; Guerrero-Álvarez, J.; Méndez, S. T.; Reyes-Vivas, H.; Oria-Hernández, J.; Canul-Canché, J.; Ortiz-Andrade, R.; Moo-Puc, R. Synthesis of Nitro(benzo)thiazole Acetamides and *in Vitro* Antiprotozoal Effect against Amitochondriate Parasites Giardia Intestinalis and Trichomonas Vaginalis. *Bioorg. Med. Chem.*, **2015**, *23*(9), 2204–2210.
- [7] Argüello-García, R.; Cruz-Soto, M.; Romero-Montoya, L.; Ortega-Pierres, G. In Vitro Resistance to 5-Nitroimidazoles and Benzimidazoles in Giardia Duodenalis: Variability and Variation in Gene Expression. *Infect. Genet. Evol.*, **2009**, *9*(6), 1057–1064.
- [8] Enumula, S.; Pangal, A.; Gazge, M.; Shaikh, J. A.; Ahmed, K. Diverse Pharmacological Aspects of Benzimidazole Derivatives : A Review. *Research J. Chem. Sci.*, **2014**, *4*(4), 78–88.

- [9] Salahuddin; Shaharyar, M.; Mazumder, A. Benzimidazoles: A Biologically Active Compounds. *Arab. J. Chem.*; **2012**.
- [10] Keri, R. S.; Hiremathad, A.; Budagumpi, S.; Nagaraja, B. M. Comprehensive Review in Current Developments of Benzimidazole-Based Medicinal Chemistry. *Chem Biol Drug Des*, **2015**, *86*, 19–65.
- [11] Singh, N.; Pandurangan, A.; Rana, K.; Anand, P.; Ahamad, A.; Tiwari, A. K. Benzimidazole: A Short Review of Their Antimicrobial Activities. *Int. Curr. Pharm. J.*, **2012**, *1(5)*, 119–127.
- [12] Navarrete-Vázquez, G.; Cedillo, R.; Hernández-Campos, A.; Yépez, L.; Hernández-Luis, F.; Valdez, J.; Morales, R.; Cortés, R.; Hernández, M.; Castillo, R. Synthesis and Antiparasitic Activity of 2-(Trifluoromethyl)-Benzimidazole Derivatives. *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, **2001**, *11*, 187–190.
- [13] Navarrete-Vázquez, G.; Yépez, L.; Hernández-Campos, A.; Tapia, A.; Hernández-Luis, F.; Cedillo, R.; González, J.; Martínez-Fernández, A.; Martínez-Grueiro, M.; Castillo, R. Synthesis and Antiparasitic Activity of Albendazole and Mebendazole Analogues. *Bioorg. Med. Chem.*, **2003**, *11(21)*, 4615–4622.
- [14] Torres-Gómez, H.; Hernández-Núñez, E.; León-Rivera, I.; Guerrero-Alvarez, J.; Cedillo-Rivera, R.; Moo-Puc, R.; Argotte-Ramos, R.; Rodríguez-Gutiérrez, M. del C.; Chan-Bacab, M. J.; Navarrete-Vázquez, G. Design, Synthesis and in Vitro Antiprotozoal Activity of Benzimidazole-Pentamidine Hybrids. *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, **2008**, *18(11)*, 3147–3151.
- [15] Alizadeh, H.; Silvany, R.; Meyer, D.; Dougherty, J.; McCulley, J. In Vitro Amoebicidal Activity of Propamidine and Pentamidine Isethionate against *Acanthamoeba* Species and Toxicity to Corneal Tissues. *Cornea.*, **1997**, *16(1)*, 94–100.
- [16] Nunn, C. M.; Neidle, S. Sequence-Dependent Drug Binding to the Minor Groove of DNA: Crystal Structure of the DNA Dodecamer d(CGCAAATTTGCG)₂ Complexed with Propamidine. *J. Med. Chem.*, **1995**, *38*, 2317–2325.
- [17] Nunn, C. M.; Jenkins, T. C.; Neidle, S. Crystal Structure of d(CGCGAATTCGCG) Complexed with Propamidine, a Short-Chain Homologue of the Drug Pentamidine. *Biochemistry*, **1993**, *32(50)*, 13838–13843.

EVALUACION IN SILICO DE OXINDOLES Y QUINOLINONAS COMO INHIBIDORES DE β -SECRETASA

Gelacio Martínez-Gudiño^{1,2}, Nadia A. Pérez-Rojas¹, Martha S. Morales-Ríos^{1,2,*}. ¹Departamento de Química, ²Programa de Posgrado en Farmacología, Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del IPN, Apartado 14-740, Ciudad de México, 07000 México. *smorales@cinvestav.mx

RESUMEN

La enfermedad de Alzheimer (EA) es un trastorno neurodegenerativo que se caracteriza por la pérdida de memoria y de la capacidad cognitiva. Actualmente se ha identificado a la enzima β -secretasa como un blanco terapéutico para el tratamiento de la EA. En este trabajo se realizó la síntesis de quinolin-2(1H)-onas a partir de ácidos 2-oxo-3-indolilacéticos. Con el fin de predecir la energía libre de unión (ΔG) del complejo enzima-inhibidor, se realizó una simulación in silico. Los resultados del estudio docking muestran que estos compuestos son potenciales inhibidores competitivos de la enzima β -secretasa.

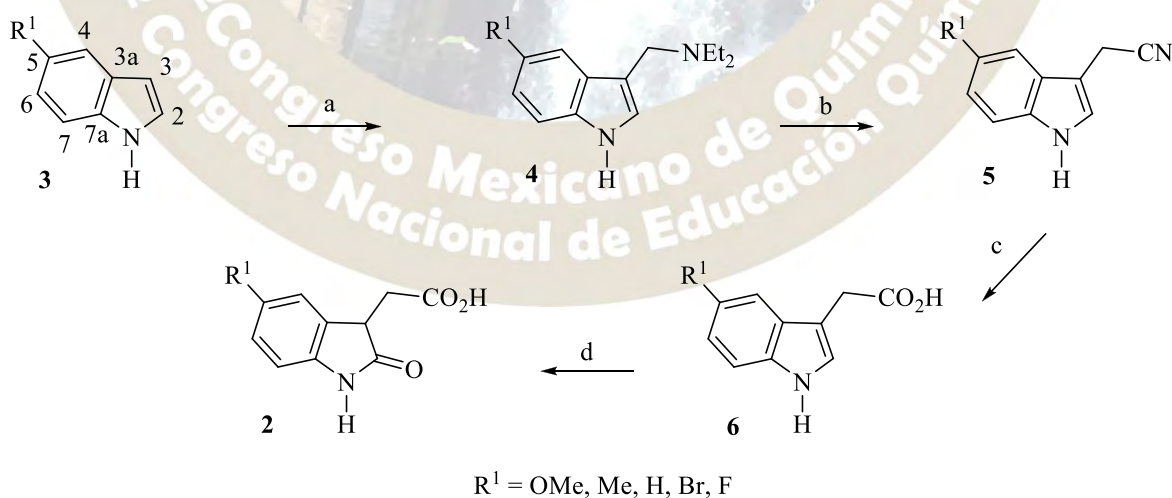
INTRODUCCIÓN

Las subestructuras oxindol y quinolinona son constituyentes importantes de agentes farmacológicamente activos [1]. Las quinolinonas presentan una gran variedad de actividades biológicas, como antibióticos, antineoplásicos, antivirales inmunosupresores [2] y como inhibidores de β -secretasa para el tratamiento de enfermedades neurodegenerativas como la enfermedad de Alzheimer [3]. En la actualidad, uno de los blancos terapéuticos más atractivos para el diseño de moléculas bioactivas son las enzimas secretasas debido a que se ha demostrado que la inhibición parcial de las enzimas γ -secretasa y β -secretasa disminuye la concentración del péptido β -amiloide de 40-42 aminoácidos que es responsable de la formación de las placas neuríticas que caracterizan a la EA [4].

Se han descrito varias metodologías para la síntesis de quinolinonas incluyendo la ciclización de Diels-Alder [5], catálisis con paladio [6] e hidrólisis ácida o alcalina de oxindoles [7, 8]. Sin embargo, el desarrollo de nuevas metodologías para la síntesis de quinolinonas basadas en la química verde representa un reto en química medicinal.

METODOLOGIA

Síntesis de derivados del ácido 2-oxo-3-indolilacético 2



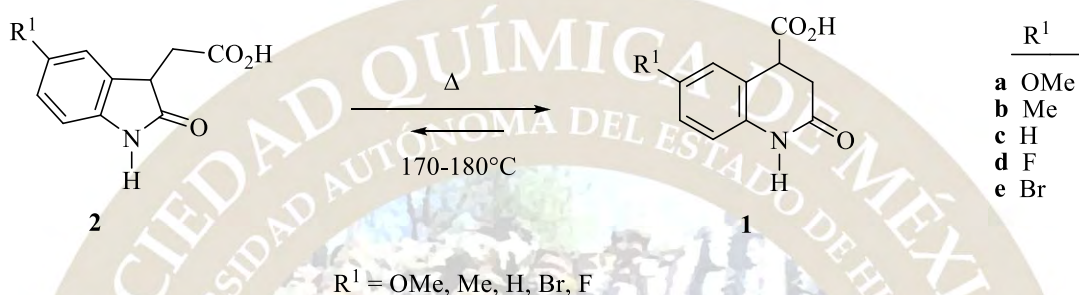
Esquema 1. Estrategia de síntesis de oxindoles **2**. (a) $\text{NH}(\text{Et})_2$, AcOH , COH_2 ; (b) MeI/MeOH , $\text{KCN}/\text{H}_2\text{O}$; (c) $\text{KOH}/\text{H}_2\text{O}$; (d) HCl , DMSO .

La síntesis de los derivados del ácido 2-oxo-3-indolilacético C5-sustituídos **2**, precursores sintéticos de las quinolinonas **1**, se realizó en 4 etapas de reacción a partir del indol correspondiente ($R^1 = \text{OMe, Me, H, Br, Br}$,

F) **3** (Esquema 1). Así, el tratamiento de los indoles **3** con dietilamina en presencia de formaldehído generó los 3-dietilaminometilindoles **4**, substratos que por reacción con MeI y KCN formaron los 3-acetonitrilindoles **5**. El siguiente paso consistió en la hidrólisis del grupo ciano que dio los correspondientes ácido 3-indolilacéticos **6**, que por oxidación con dimetilsulfóxido (DMSO) y HCl al 37% generaron los derivados del ácido 2-oxo-3-indolilacético C5-sustituídos **2**, precursores sintéticos de las quinolinonas **1**.

Síntesis de quinolin-2(1H)-onas **1**

En general, la transformación de ácidos 2-oxo-3-indolilacéticos en quinolinonas se ha llevado a cabo por hidrólisis ácida ó básica. En este proyecto, se planteó realizar la expansión del anillo de lactama de los ácidos 2-oxo-3-indolilacéticos **2** en condiciones de química verde, por vía térmica en ausencia de disolvente (esquema 2).



Esquema 2. Reordenamiento térmico de los ácidos 2-oxo-3-indolilacéticos **2** en quinolinonas **1**

Con el fin de predecir la energía libre de unión (ΔG) del complejo enzima-ligando, se realizó la simulación in silico de la unión entre los compuestos representativos de cada serie **1c** y **2c** ($R^1 = \text{H}$) y la enzima β -secretasa humana, cuya estructura cristalina se obtuvo del <Protein Data Bank> (PDB). Igualmente, se sometieron a docking molecular los compuestos comparables estructuralmente **7** y **8** (Figura 1), inhibidores conocidos de la enzima β -secretasa.

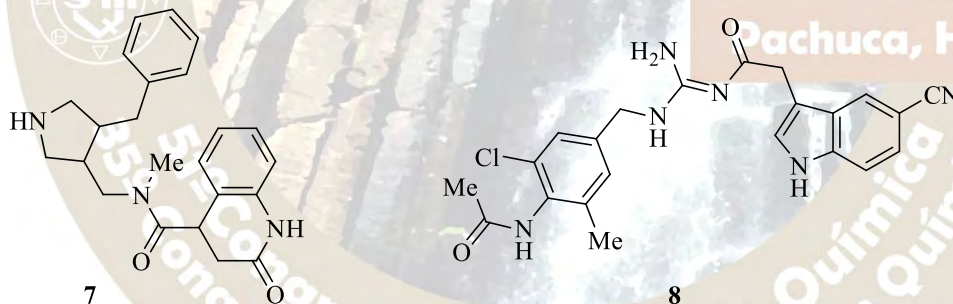


Figura 1. Estructura de los compuestos **7** y **8**, inhibidores de la enzima β -secretasa

Los compuestos **1c** y **2c** fueron sujetos a un análisis conformacional por el método Monte-Carlo, optimizado por HF/6-31G(d). Se seleccionó el conformero de menor energía de cada compuesto y este se sometió a un estudio docking ciego flexible frente a la enzima β -secretasa humana. Para llevar a cabo el docking se utilizaron los servidores del Instituto Suizo de Bioinformática.

RESULTADOS

La ruta de síntesis condujo a la obtención de quinolin-2(1H)-onas 6-sustituídas (MeO, Me, H, F, Br). Los productos e intermediarios fueron caracterizados por métodos espectroscópicos y espectrométricos (RMN de ^1H y ^{13}C , EM, EMAR e IR). La expansión del anillo de γ -lactama de los ácidos 2-oxo-3-indolilacéticos **2a-e** se realizó por vía térmica en ausencia de disolvente, para dar una mezcla al equilibrio en favor de las quinolin-2(1H)-onas **1a-1e** (Tabla 1).

Tabla 1. Fracción molar determinada al equilibrio por RMN de ^1H

R^1	Fracción Molar	
	Quinolinona	Oxindol
OMe	0.7453	0.2547
Me	0.7143	0.2857
H	0.6957	0.3043
F	0.6619	0.3381
Br	0.6584	0.3416

Los resultados del estudio docking indican que los compuestos **1c** y **2c** se unen al sitio de activo de la enzima, al igual que los compuestos **7** y **8** inhibidores conocidos de la enzima β -secretasa, esto nos indica que los compuestos **1c** y **2c** son potenciales inhibidores competitivos de la enzima β -secretasa (Tabla 2).

Tabla 2. Energía libre de unión del complejo enzima-inhibidor

Compuesto	ΔG (kcal/mol)	Compuesto	ΔG (kcal/mol)
1c	-6.41	7	-8.04
2c	-6.76	8	-8.39

Conclusiones

Se sintetizaron las quinolin-2(1H)-onas 6-substituidas **1** a partir de los indoles 5-substituidos (MeO, Me, H, F, Br) **2**, se encontró un equilibrio termodinámico entre oxindoles **2** y quinolinonas **1** que está influenciado por las propiedades electrónicas del sustituyente en posición 5, de tal modo que los sustituyentes electrodonadores favorecen la formación del anillo de δ -lactama. Los estudios de docking ciego muestran que los compuestos **1c** y **2c** son potenciales inhibidores competitivos de la enzima β -secretasa debido a que se unen preferencialmente al sitio activo de la enzima, sin embargo la energía libre de unión de los compuestos propuestos es menor que la de las moléculas **7** y **8** conocidos inhibidores de la enzima β -secretasa. Se espera que la inclusión de grupos farmacóforos en la posición 1 del anillo indólico aumenten la afinidad de los compuestos **1** y **2** por el sitio activo de la enzima.

Bibliografía

1. Malik S, Choudhary A, Kumar S, Avasthi G (2010), *J Pharm Res* 3:1519.
2. Hradil P, Hlavac J, Soural M, Hajduch M, Kolar M, Vecerova R. (2009), *Mini Rev Med Chem* 9:696.
3. Rogel O, Rondeau J-M, Rueeger H, Simic O, Sirockin F, Tintelnot-Blomley M (2007), *PCT Int. Appl.*, WO 2007140980 A1 20071213
4. Vassar R, Kovacs DM, Yan R, Wong PC (2009). *J. Neurosci.* 29: 12787-12794
5. Huang CC, Chang NC (2008), *Org Lett* 10:673.
6. Manley PJ, Bilodeau MT (2004), *Org Lett* 6:2433.
7. Rivera-Becerril E, Pérez-Hernández N, Joseph-Nathan P, Morales-Ríos MS (2006), *Heterocycles* 68:1459.
8. Morales-Ríos MS, Rivera-Becerril E, López Camacho PY, Pérez-Rojas NA, Suárez-Castillo OR (2012), *Nat Prod Comm* 7:1445.

MODELADO FARMACOFÓRICO BASADO EN LA ESTRUCTURA DE LA TRANSCRIPTASA REVERSA DEL VIH TIPO 1 Y ANÁLISIS DOCKING DE UN BIPIRIMIDINILINDOL

Tonatiuh Benítez-González^{1,2}, Humberto L. Mendoza-Figueroa^{1,2}, Yolanda Mora-Pérez¹, Martha S. Morales-Ríos^{1,2,*}. ¹Departamento de Química, ²Programa de Posgrado en Farmacología, Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del IPN, Apartado 14-740, Ciudad de México, 07000 México. *smorales@cinvestav.mx

RESUMEN

Se realizó el mapeo farmacofórico del bupirimidinilindol **1** por alineamiento con los elementos farmacofóricos del modelo de “mariposa”, típico de los inhibidores no nucleosídicos de la transcriptasa reversa en uso clínico. El alineamiento de tres puntos de **1** mostró una interacción puente de hidrógeno aceptor y dos interacciones hidrofóbicas. El modelo farmacofórico se generó a partir de los modos de unión cristalográficos de la transcriptasa reversa (RT) del virus de la inmunodeficiencia humana tipo 1 (VIH-1).

INTRODUCCIÓN

Las estrategias para el tratamiento de infecciones de VIH se basan en fármacos que interfieren con la replicación viral inhibiendo diferentes enzimas que intervienen en el proceso: proteasa, integrasa y/o transcriptasa reversa (RT). La RT es una proteína heterodimérica de 66 kDa compuesta por dos subunidades relacionadas la p66 y la p51. La subunidad más grande p66 está conformada por 560 aminoácidos y contiene dos sitios catalíticos: la DNA polimerasa (POL) y la ribonucleasa (RNasa H) [1].

Los fármacos que tienen como blanco terapéutico la inhibición de la RT se dividen en dos tipos: nucleósidos inhibidores de la transcriptasa reversa (NRTIs) y no nucleósidos inhibidores de la transcriptasa reversa (NNRTIs) [2]. El mecanismo de inhibición de los NNRTIs consiste principalmente en el acoplamiento y alineación de éstas moléculas en un sitio alostérico de unión conocido como bolsa de unión a NNRTIs (NNIBP, por sus siglas en inglés), que está constituido por una región hidrofóbica adyacente al sitio activo de la DNA polimerasa. [3].

El trabajo en conjunto de áreas como la química medicinal, la cristalografía y la química computacional han sido fundamentales para el descubrimiento de nuevos fármacos. Gracias al uso de herramientas de modelado molecular y a estudios de rayos-X, en donde la RT ha sido cocristalizada con ligandos representativos de NNRTIs, se ha diseñado un modelo tridimensional para los NNRTIs que contiene los elementos estructurales que son determinantes y críticos en la actividad anti-VIH. El modelo farmacofórico de los NNRTIs está constituido por un dominio central hidrofílico (“cuerpo”) capaz de formar interacciones por puente de hidrógeno (con elementos donadores, aceptores o ambos) al cual se le anexan dos dominios hidrofóbicos (“alas”) que normalmente están compuestos por sistemas aromáticos (sistema extendido de enlaces π) y cadenas alifáticas (Fig. 1) [2].



Figura 1. Modelo farmacofórico de NNRTIs: “Estructura de mariposa”

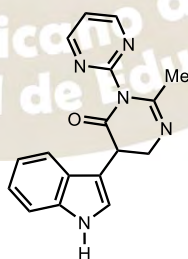


Figura 2. Estructura del bupirimidinilindol **1**

El objetivo de este trabajo fue predecir, mediante un análisis asistido por computadora, la posible actividad NNRTIs del bupirimidinilindol **1** (Fig. 2) a través de la alineación de dicha molécula al modelo farmacofórico de “mariposa” de tres puntos que caracteriza a los fármacos NNRTIs con actividad anti-VIH.

Otro aspecto relevante fue dilucidar la potencial afinidad del bupirimidinindol **1** por la enzima RT haciendo uso del docking molecular.

METODOLOGÍA

Análisis conformacional. La minimización energética por mecánica molecular y la búsqueda conformacional se realizó con Spartan 14 empleando el algoritmo Monte Carlo en combinación con el campo de fuerza Merck (MMFF). Las optimizaciones se procesaron con Gaussian 09 a un nivel de cálculo DFT HF/6-31+G(d,p) y mediante polarización continua en medio acuoso. Finalmente se empleó el software Chimera 1.8 para la visualización y alineación de conformeros.

Modelado molecular. El mapeo farmacofórico se realizó alineando los conformeros energéticamente más estables del bupirimidinilindol **1** con los elementos del modelo farmacofórico de “mariposa” típico de los NNRTIs. En este caso, dicho modelo farmacofórico se generó a partir de la estructura de rayos-X del complejo RT–delaviridina® (código PDB: 1KLM). El mapeo se llevó a cabo utilizando el programa LigandScout 3.12 generando las hipótesis de manera automática usando los parámetros por default.

Análisis “Docking”. La simulación por computadora de la unión entre la enzima RT y el ligando **1** se realizó incluyendo o no la flexibilidad conformacional inherente del ligando dentro de los algoritmos de docking (software LigandScout 3.12). La finalidad fue caracterizar como la flexibilidad del ligando afecta la afinidad de la enzima por el ligando.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Análisis conformacional

La información estructural 3D de un ligando es un componente esencial en el análisis farmacofórico 3D ya que éste depende de la estructura molecular del ligando. La caracterización de los conformeros de mínima energía en fase acuosa del bupirimidinilindol **1** se indica en la Tabla 1.

Tabla 1. Conformeros de mínima energía del bupirimidinilindol **1** (ΔG en kcal/mol; fracción molar χ en %)

Conf	G (Hartree)	ΔG	χ	Conf	G (Hartree)	ΔG	χ
1	-1005.910841610	0.00	47.77	3	-1005.910841610	0.49	20.81
2	-1005.907614020	0.26	30.74	4	-1005.907614020	2.54	0.68

Mapeo farmacofórico

La alineación del conformero más estable del bupirimidinilindol **1** (ca. 50% de la población total) con el modelo de “mariposa” mostró una interacción puente de hidrógeno aceptor (vector rojo) y dos interacciones hidrofóbicas (esferas amarillas) (Fig. 3, A). Por comparación se muestra también la alineación con la delaviridina®, ligando representativo de NNRTIs en uso clínico, que presentó una interacción puente de hidrógeno donador adicional (vector en verde) (Fig. 3, B).

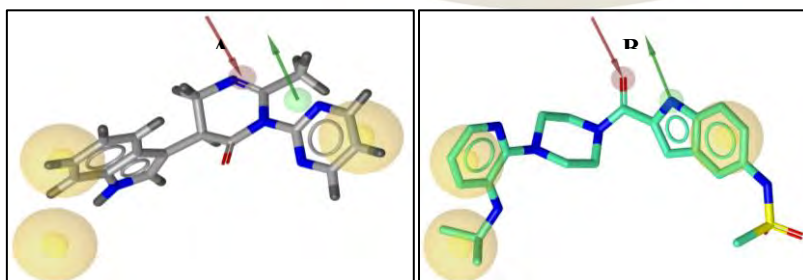


Figura 3. Mapeo farmacofórico de **1** (A) y de la delaviridina® (B).

Análisis docking

El análisis docking rígido de **1** dirigido a la bolsa de unión a NNRTIs muestra interacciones moleculares con residuos identificados como característicos de la bolsa de unión y que son reconocidas en el modelo farmacofórico de “mariposa”. Estas son: una interacción puente de hidrógeno de tipo hidrofílico aceptor entre el átomo de nitrógeno en posición 3 del anillo central 1,3-pirimidinona de la estructura **1** y el residuo LYS103 (vector rojo, Fig. 4 A) y dos interacciones hidrofóbicas, una de ellas entre el anillo bencénico del fragmento indol y el residuo TYR188 y la otra entre el anillo de pirimidina y los residuos TYR181, VAL106 y LEU100 (contornos amarillos, Fig. 4 A). Al habilitar la flexibilidad inherente del bupirimidinilindol **1** y delimitar el sitio de búsqueda de unión, se observó que **1** presenta un mayor número de interacciones hidrofóbicas con los residuos de aminoácido de la bolsa de unión y son HIS235, LEU 234, PRO236, TYR318 y GLY190 (Fig. 4B). De particular interés es la interacción hidrofílica puente de hidrógeno con la LYS103, característica de los NNRTIs en uso clínico, presente en ambos análisis docking.

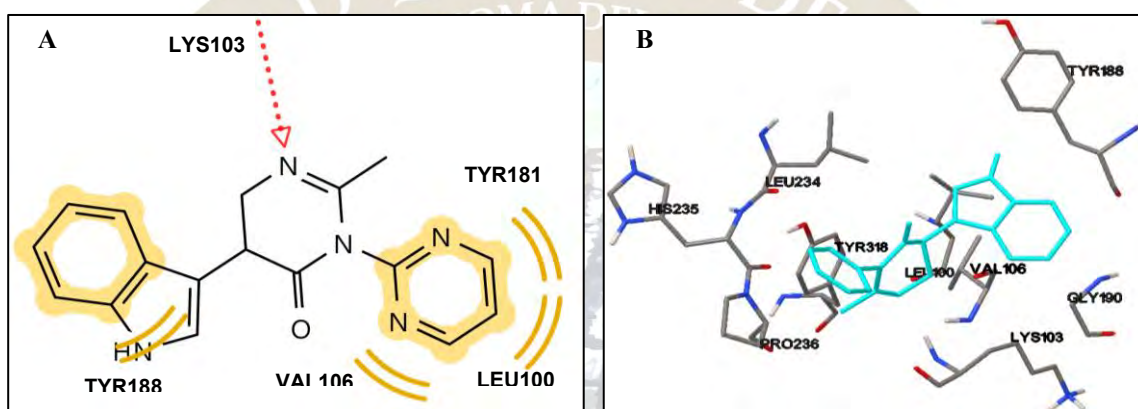


Figura 4. (A) Docking rígido, vista bidimensional de las interacciones del bupirimidinilindol **1** en la bolsa de unión a NNRTIs. (B) Docking flexible, vista tridimensional del posicionamiento de **1** en la bolsa de unión a NNRTIs. El bupirimidinilindol **1** se representa en modelo de bastones en azul.

CONCLUSIONES

El alineamiento de tres puntos del conformero más estable de **1** con los elementos farmacofóricos del modelo de “mariposa”, típico de los inhibidores no nucleosídicos de la transcriptasa reversa (NNRTIs), mostró una interacción puente de hidrógeno aceptor y dos interacciones hidrofóbicas. En tanto que el docking flexible de **1** mostró interacciones moleculares con residuos identificados como característicos de la bolsa de unión a NNRTIs y que están presentes en el modelo farmacofórico de “mariposa” por lo que ambos resultados predicen que el bupirimidinilindol **1** puede actuar como un inhibidor de RT.

BIBLIOGRAFÍA

1. Sarafianos S., *et al.* Structure and function of HIV-1 reverse transcriptase: molecular mechanisms of polymerization and inhibition, *Journal of molecular biology*, Review article, 693–713 (2010).
2. de Béthune, M. P. Non-nucleoside reverse transcriptase inhibitors (NNRTIs), their discovery, development, and use in the treatment of HIV-1 infection: A review of the last 20 years (1989–2009), *Antiviral Research* 85, 75–90 (2010)
3. Zhan P., Chen X., Li D., Fang Z., De Clercq E., Liu X. HIV-1NNRTIs: Structural Diversity, Pharmacophore Similarity, and Implications for Drug Design, *Medicinal Research Reviews*, E1–E72 (2013).

ESTUDIO DE LA INTERACCIÓN DE COMPUESTOS DE COORDINACIÓN QUELATOS MIXTOS DE COBRE (II) CON ADN.

Yeshenia Figueroa-De Paz¹, Abel Moreno-Carcamo², Jorge Serment-Guerrero³, Lena Ruiz-Azuara¹.

¹Facultad de Química, Departamento de Química Inorgánica y Nuclear, Universidad Nacional Autónoma de México, Av. Universidad 3000, México DF 04510, México

²Intituto de Química, Circuito Exterior s/n, Ciudad Universitaria. Delegación Coyoacán, C.P. 04510, Ciudad de México.

³Departamento de Biología, Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares, Carretera México Toluca S/N, La Marquesa, Ocoyoacac, México.

yeshita_19@hotmail.com

Resumen

Se estudia la interacción de compuestos de coordinación quelatos mixtos de cobre patentados y registrados bajo el nombre de Casiopeínas® con ADN plasmídico, con el objetivo encontrar modos de interacción entre ambos. Se ha observado mediante resultados de electroforesis en gel de agarosa que, estos compuestos de coordinación interactúan con el ADN y se propone que los modos de unión de estos compuestos son diferentes de acuerdo a las sustituciones en el ligante primario y del cambio en el ligante secundario. Se presentan los resultados observados del daño provocado en el ADN por la Casiopeína® menos y más activa; según los resultados de un estudio de actividad proliferativa¹.

Introducción

En las últimas décadas, la búsqueda de nuevos agentes antineoplásicos basados en compuestos que contienen metales de transición, han llamado la atención de investigadores para el diseño, síntesis y la evaluación de nuevos fármacos que posean una menor toxicidad pero mayor actividad biológica respecto a compuestos conocidos antitumorales como los compuestos de platino (cisplatino y carboplatino). Las casiopeínas® son algunos de los compuestos de coordinación más representativos de cobre con potencial antitumoral², ya que han mostrado actividad biológica sobre una gran cantidad de tumores tanto *in vitro*, así como han mostrado tener actividad *in vivo*.³ La fórmula general de estos compuestos de coordinación $[\text{Cu}(\text{N-N})(\text{N-O})]\text{NO}_3$ o $[\text{Cu}(\text{N-N})(\text{O-O})]\text{NO}_3$, donde N-N corresponde a bipyridinas o fenantrolinas sustituidas; N-O corresponde a α -aminoácido o péptidos, mientras que O-O corresponde a acetilacetato o salicilaldehído. Varias hipótesis sobre el mecanismo de acción se han desarrollado, y éstos incluyen la generación de especies reactivas de oxígeno³ (ERO), toxicidad mitocondrial o la reacción Fenton que comúnmente se asocia con el cobre y sus complejos^{2,4}, llevando a una muerte celular por apoptosis.

Datos experimentales sugieren que estos compuestos interactúan directamente con el ADN², sin embargo, las interacciones y los modos de unión moleculares específicas no están claramente establecidos. En este trabajo el objetivo que se persigue es encontrar una tendencia respecto a los modos de unión de 21 casiopeínas® cuyas sustituciones se muestran en la tabla 1 con ADN plasmídico PBR322 de *E. coli* RRI; adicionalmente observar si existe alguna correlación entre los resultados obtenidos y los resultados de un estudio computacional donde se realizó una dinámica molecular de las 21 Casiopeínas® estudiadas en este trabajo y un fragmento de ADN dodecamero que realizó Cortés y colaboradores, donde proponen que esta familia de compuestos pueden interactuar por alguno de los siguientes 5 modos de unión con los pares de bases del ADN, dentro de estos 5 modos de unión se destacan 3 tipos de interacción que son: apilamiento sobre los anillos aromáticos de las pares de bases, interacción en el surco menor e intercalación de los complejos (Casiopeínas®).

Tabla 1. Lista de los compuestos sintetizados y su análisis elemental

^a X sustituyentes; ^b Datos experimentales de Análisis Experimental (Datos teóricos)

No.	x ^a	Ligante secundario	A.E ^b (%N)	(%C, %H, P. (g/mol)	M	Formula condensada
Grupo biperidina						
1	H	Acetilacetato	48.85; 47.3; 3.96; 11.03)	3.77; 10.94	380.84	C ₁₅ H ₁₅ N ₃ O ₅ Cu
2	4,4'-dimetil	Acetilacetato	47.52; 46.81; 4.78; 4.97; 10.91)	10.3	384.87	C ₁₅ H ₁₉ N ₃ O ₅ Cu
Grupo fenantrolina						
3	H	Acetilacetato	47.01; 48.05; 4.03; 4.5; 9.88)	10.03	424.89	C ₁₇ H ₁₇ N ₃ O ₆ Cu.H ₂ O
4	4-metil	Acetilacetato	48.80; 49.48; 4.25; 4.38; 9.61)	10.14	436.9	C ₁₈ H ₁₉ N ₃ O ₆ Cu.H ₂ O
5	5-metil	Acetilacetato	49.02; 49.48; 4.45; 4.34; 9.61)	9.85; 9.61)	436.9	C ₁₈ H ₁₉ N ₃ O ₆ Cu.H ₂ O
6	4,7-dimetil	Acetilacetato	48.69; 50.6; 4.35; 4.69; 9.31)	9.173	450.93	C ₁₉ H ₂₁ N ₃ O ₆ Cu.H ₂ O
7	5,6-dimetil	Acetilacetato	48.367; 48.66; 4.67; 4.94; 8.96)	9.02	468.94	C ₁₉ H ₂₃ N ₃ O ₇ Cu.2H ₂ O
8	3,4,7,8-tetrametil	Acetilacetato	52.68; 52.65; 5.26; 8.77)	5.32; 8.84	478.98	C ₂₁ H ₂₃ N ₃ O ₅ Cu.H ₂ O
9	5-fenil	Acetilacetato	56.715; 57.43; 3.49; 3.98; 8.73)	8.685	480.96	C ₂₃ H ₁₉ N ₃ O ₅ Cu
10	4,7-difenil	Acetilacetato	60.88; 60.46; 4.42; 4.54; 7.29)	7.24	575.07	C ₂₉ H ₂₅ N ₃ O ₆ Cu.H ₂ O
11	5-cloro	Acetilacetato	43.68; 44.64; 3.44; 3.52; 9.18)	9.05	457.32	C ₁₇ H ₁₆ N ₃ O ₆ CuCl
12	5-Nitro	Acetilacetato	44.7; 45.38; 3.13; 12.45)	3.23; 12.07	449.86	C ₁₇ H ₁₄ N ₄ O ₇ Cu
13	H	Glicinato	43.01; 42.26; 3.22; 3.54; 14.08)	14.25	397.83	C ₁₄ H ₁₄ N ₄ O ₆ Cu.H ₂ O
14	4-metil	Glicinato	43.01; 43.74; 3.68; 3.91; 13.6)	13.63	411.85	C ₁₅ H ₁₆ N ₄ O ₆ Cu.H ₂ O
15	5-metil	Glicinato	42.01; 43.74; 3.88; 3.91; 13.6)	13.63	411.85	C ₁₅ H ₁₆ N ₄ O ₆ Cu.H ₂ O
16	4,7-dimetil	Glicinato	43.07; 43.29; 4.32; 4.54; 12.62)	12.92	443.89	C ₁₆ H ₂₀ N ₄ O ₇ Cu.2H ₂ O
17	5,6-dimetil	Glicinato	43.75; 45.12; 4.35; 4.26; 13.15)	12.92	425.88	C ₁₆ H ₁₈ N ₄ O ₆ Cu.H ₂ O
18	3,4,7,8-tetrametil	Glicinato	47.925; 49.59; 4.71; 4.62; 12.85)	13.03	435.92	C ₁₈ H ₂₀ N ₄ O ₅ Cu
19	4,7-difenil	Glicinato	52.51; 56.77; 3.86; 4.03; 10.18)	9.75	550.02	C ₂₆ H ₂₂ N ₄ O ₆ Cu.H ₂ O
20	5-cloro	Glicinato	36.89; 38.89; 3.077; 3.03; 12.96)	13.067	432.27	C ₁₄ H ₁₃ N ₄ O ₆ CuCl.H ₂ O
21	5-Nitro	Glicinato	35.12; 37.97; 3.03; 2.95; 15.81)	15.13	442.82	C ₁₄ H ₁₃ N ₅ O ₈ Cu.H ₂ O

Material y Metodología

Todos los reactivos fueron empleados grado reactivo, sin purificación adicional. Los 21 compuestos de coordinación quelatos mixtos de cobre fueron sintetizados y caracterizados (ver tabla 1) de acuerdo a la patente^{4,5,6}. Estos fueron recristalizados y se confirmó su purificación por análisis experimental y espectroscopia de infrarrojo. Para el estudio de la interacción Casiopeína-ADN, se incubaron (300ng) en agua estéril en presencia o ausencia de Casiopeínas[®] a distintos radios molares ($r_1 = \frac{\text{moles de complejo}}{\text{moles de pares de bases}}$) y en un volumen final de reacción de 20 µl por 20 minutos a 37°C (incubación corta) y a 24 h a 37°C (incubación larga). El efecto sobre el ADN plasmídico fue determinado por electroforesis horizontal (0.7%

agarosa en una buffer TBE 0.5x), el gel de agarosa se tiñó previamente con bromuro de etidio y al término de la corrida el gel fue visualizado utilizando un trans-iluminador.

Resultados

El efecto de dos casiopeínas sobre la estructura terciaria del ADN plasmídico fue estudiado utilizando diferentes relaciones de radio molar a 37°C por 20 minutos y 24 h (Figura 1). En los geles obtenidos se observaron las formas circular y superenrollado del ADN plasmídico. Para las Casiopeína III-Da y Casiopeína II-gly (1 y 16 respectivamente) incubadas por 20 minutos se observó un cambio en la intensidad de las bandas tanto circular como superenrollado la cual no depende de la dosis, ya que se observó que la intensidad se mantuvo constante. Por otro lado, los geles obtenidos para los mismos compuestos pero incubados por 24 horas, se observa que la cantidad de ADN superenrollado disminuye a medida que la concentración de complejo de cobre se incrementa y se observa un aumento en la intensidad de la banda asignada a la forma circular del ADN.

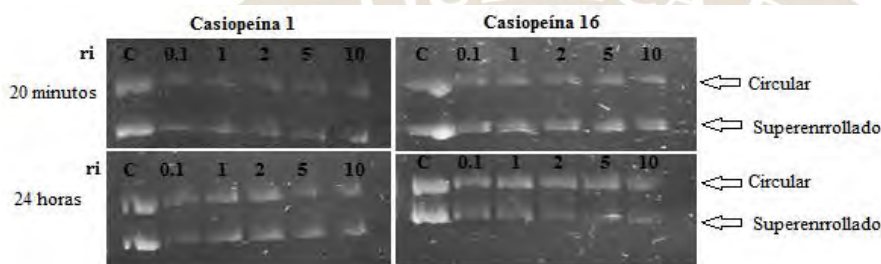


Figura 4. Análisis de electroforesis de la interacción del ADN plasmídico con dos Casiopeínas®. El control se indica con la letra (C) y ri indica la relación de radio molar entre el ADN y la Casiopeína®. Las diferentes isoformas del ADN son señaladas con flechas

Conclusión

Hasta el momento se logró la síntesis y purificación de los compuestos de coordinación quelatos mixtos de cobre (II) que serán sometidos para el estudio de la interacción de estos con el ADN, además de que se optimizaron las condiciones de trabajo para la técnica de electroforesis en gel de agarosa que permitirá obtener resultados confiables y sistemáticos para el conjunto de las 21 Casiopeínas®.

Trabajo a futuro

Para lograr cumplir con el objetivo de este trabajo de investigación, se utilizarán las técnicas de espectrofotometría de UV-visible, dicroísmo circular y microscopia de fuerza atómica, que permitirán llegar a una clasificación de las Casiopeínas® basado en los modos de unión molecular con el ADN.

Referencias:

1. Bravo-Gómez, M.E., García-Ramos, J.C., Gracias-Mora, I. and Ruiz-Azuara, L. (2009) Antiproliferative activity and QSAR study of copper(II) mixed chelate [Cu(N-N)(acetylacetonato)]NO₃ and [Cu(N-N)(glycinato)]NO₃ complexes, (Casiopeínas). *J. Inorg. Biochem.*, 103, 299-309.
2. Lorena Becco, A. Rodríguez, M.E. Bravo, M.J. Prieto, L. Ruiz-Azuara, B. Garat, V. Moreno, D. Gambino. *J. Inorg. Biochem.* 109 (2012) 49-56.
3. Gutierrez, A.G., Vazquez-Aguirre, A., Garcia-Ramos, J.C., Flores-Alamo, M., Hernandez-Lemus, E., Ruiz-Azuara, L. Mejia, C. (2013) Copper(II) mixed chelate compounds induce apoptosis through reactive oxygen species in neuroblastoma cell line CHP-212. *J. Inorg. Biochem.*, 126, 17-25.
4. Rodrigo Galindo-Murillo, J.C. García-Ramos, L. Ruiz-Azuara, T.E. Cheatham III, F. Cortés-Guzmán. *Nucl. Acids Res.* 43 (2015).
5. L. Ruiz-Azuara, 07/628,628: RE 35,458, Feb. 18 (1997), United States Patent 1992.
6. L. Ruiz-Azuara, 07/628,628: 5,576,326, United States Patent 1996.
7. L. Ruiz-Azuara, 07/628,843: RE 35,458, Feb. 18 (1997). United States Patent 1992.

SÍNTESIS DE DERIVADOS 2H-INDAZOL Y SU ACTIVIDAD CONTRA GIARDIA INTESTINALIS,
TRICHOMONA VAGINALIS Y ENTAMOEBA HISTOLYTICA

Karen Rodríguez-Villar¹, Lilián Yépez Mulia², Olivia Soria Arteché¹, Andrés Mendoza-Salgado¹, Francisco Palacios-Espinosa¹, Jaime Pérez Villanueva¹

¹Departamento de Sistemas Biológicos, División de Ciencias Biológicas y de la Salud, Universidad Autónoma Metropolitana Unidad Xochimilco (UAM-X), México DF 04960, México. ²Unidad de Investigación Médica en Enfermedades Infecciosas y Parasitarias, Instituto Mexicano del Seguro Social (IMSS), México DF 06720, México.

E- mail: qkarenrodv@hotmail.com; jpvillanueva@correo.xoc.uam.mx

Resumen

En el presente trabajo se reporta la síntesis y evaluación biológica de siete derivados del 2H-indazol como antiprotozoarios. Los compuestos se obtuvieron en rendimientos que van de moderados a buenos (53-92%). Los ensayos de evaluación biológica mostraron que la mayoría de los compuestos tienen mayor actividad contra *Giardia intestinalis*, *Trichomonas vaginalis* y *Entamoeba histolytica* que los fármacos de referencia (metronidazol y albendazol). Todos los compuestos evaluados mostraron actividad en el rango nanomolar.

Introducción

Las enfermedades parasitarias producidas por protozoarios que afectan las mucosas representan un grave problema de salud que afecta a más de mil millones de personas, principalmente en los países en vías de desarrollo.¹ Entre los microorganismos más comunes causantes de infecciones se encuentran los protozoarios *Giardia intestinalis*, *Entamoeba histolytica* y *Trichomonas vaginalis*, que son los agentes causales de la giardiasis, amebiasis y tricomonosis, respectivamente.^{1,2} Actualmente se dispone de pocos agentes quimioterapéuticos para el tratamiento de estas enfermedades, resaltando el metronidazol como fármaco de elección, molécula que lleva casi 60 años en el mercado. La falta de interés de las industrias farmacéuticas por desarrollar fármacos antiparasitarios, aunado a la creciente resistencia de los microorganismos a los fármacos de elección,³ han despertado nuestro interés por desarrollar compuestos con actividad como antiprotozoarios.^{3,4}

El presente trabajo muestra la síntesis de siete derivados de 2H-indazol **4–11** y su evaluación como antiprotozoarios (Figura 1). Es importante resaltar que en nuestro grupo de investigación estamos trabajando en la síntesis de derivados de indazol para ser evaluados como antiprotozoarios. La información obtenida de los ensayos biológicos será el punto de partida para realizar estudios de relaciones estructura-actividad y búsquedas virtuales de compuestos activos mediante métodos de quimioinformática.

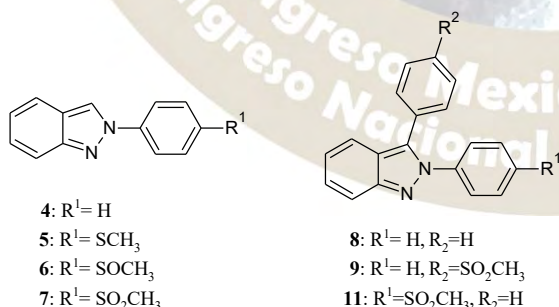


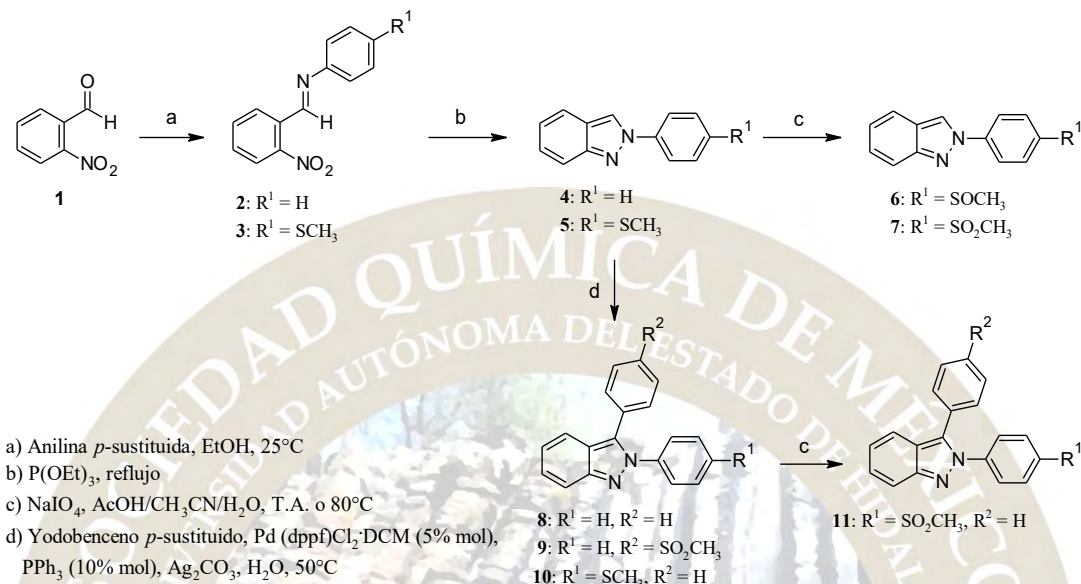
Figura 5. Estructura de los derivados de 2H-indazol sintetizados en este trabajo **4–11**

Material y métodos

Parte química

Se sintetizaron las iminas **2** y **3** mediante calentamiento a reflujo de 2-nitrobenzaldehído **1** y la correspondiente anilina *para*-sustituída en etanol. Posteriormente, los compuestos **2** y **3** se sometieron a

una ciclación empleando la reacción de Cadogan para dar los 2-fenilindazoles **4** y **5**,⁵ mientras que los compuestos **6** y **7** se obtuvieron por *S*-oxidación de **5** empleando metaperyodato de sodio.⁷ Por otra parte los derivados de 2,3-difenil-2*H*-indazol **8–10** se obtuvieron mediante una arilación catalizada por paladio de los compuestos **4** y **5**, empleando la metodología descrita por Ohnmacht, *et al.*⁶ Finalmente el compuesto **11** se obtuvo por *S*-oxidación de **10**, Esquema 1.



Esquema 1. Ruta general de síntesis para los compuestos **4–11**

Evaluación biológica

Los compuestos fueron evaluados *in vitro* contra los parásitos *G. intestinalis*, *E. histolytica* y *T. vaginalis* empleando el método de subcultivo descrito por Cedillo-Rivera.⁸

Resultados

Los compuestos derivados de 2-fenil-2*H*-indazol **4–7** se obtuvieron con rendimientos que van de moderados a excelentes (61–92 %). De manera similar los compuestos de tipo 2,3-difenil-2*H*-indazol **8–11** se obtuvieron en rendimientos van de moderados a buenos (53–77 %). Cabe mencionar que los compuestos muestran puntos de fusión cerrados y que coinciden con los reportes registrados en la literatura para los compuestos **4**, **5** y **8**; mientras que los compuestos **6**, **7** y **9–11** son novedosos. Los rendimientos y propiedades físicas de los compuestos se describen en la Tabla 1. Todos los compuestos fueron caracterizados empleando RMN (¹H y ¹³C).

Tabla 3. Rendimientos y propiedades físicas de los derivados de 2*H*-indazoles **4–11**

Compuesto	R ¹	R ²	% R	P.F (°C)	Aspecto
4	H	-	64	81.2–81.6	Sólido blanco
5	SCH ₃	-	61	148.3–149.7	Sólido amarillo pálido
6	SOCH ₃	-	92	150.1–152.7	Sólido blanco
7	SO ₂ CH ₃	-	68	200.6–201.5	Sólido blanco
8	H	H	77	107.4–107.9	Sólido blanco
9	H	SO ₂ CH ₃	53	-	Sólido amarillo pálido
10	SCH ₃	H	71	87.7–89.0	Sólido amarillo pálido
11	SO ₂ CH ₃	H	77	101.8–102.7	Sólido amarillo pálido

Los ensayos biológicos muestran de manera general que los compuestos derivados de 2*H*-indazol presentan una mejor actividad contra *G. intestinalis*, *E. histolytica* y *T. vaginalis* que los fármacos de referencia, metronidazol y albendazol. Los resultados de la evaluación de la actividad antiprotozoaria de los compuestos sintetizados se muestran en la Tabla 2.

Tabla 4. Actividad antiprotozoaria de los derivados de indazol 4–9, 11

Compuesto	R ¹	R ²	CI ₅₀ (μM) <i>G. intestinalis</i>	CI ₅₀ (μM) <i>E. histolytica</i>	CI ₅₀ (μM) <i>T. vaginalis</i>
4	H	-	0.1133 ± 0.0218	0.0798 ± 0.0036	0.1184 ± 0.0218
5	SCH ₃	-	0.2185 ± 0.0088	0.0978 ± 0.0147	0.2725 ± 0.0147
6	SOCH ₃	-	0.1678 ± 0.0110	0.0878 ± 0.0083	0.3121 ± 0.0110
7	SO ₂ CH ₃	-	0.0900 ± 0.0234	0.1359 ± 0.0052	0.1450 ± 0.0026
8	H	H	0.0518 ± 0.0052	0.3033 ± 0.0105	0.0573 ± 0.0026
9	H	SO ₂ CH ₃	0.1062 ± 0.0081	0.0459 ± 0.0081	0.1837 ± 0.0162
11	SO ₂ CH ₃	H	No evaluado*	No evaluado*	No evaluado*
metronidazol	-	-	1.2260 ± 0.1250	0.3798 ± 0.1461	0.2360 ± 0.0160
albendazol	-	-	0.0370 ± 0.0030	56.5334 ± 18.8445	1.5905 ± 0.0113

*Evaluación biológica en proceso.

Comparando los valores de CI₅₀ de los compuestos de tipo 2-fenil-2*H*-indazol 4–7 se puede observar que la actividad biológica se ve favorecida contra todos los parásitos en el compuesto no sustituido 4, no obstante el compuesto 7 muestra una mejor actividad contra *G. intestinalis* y *T. vaginalis*, comparado con los compuestos sustituidos 5 y 6. Por esta razón, resulta de interés evaluar los compuestos 8, 9 y 11. Aunque los resultados obtenidos no muestran un cambio muy importante en la actividad biológica con la introducción de un fenilo en la posición 3, el compuesto 8 tiene la mejor actividad entre todos los derivados contra *G. intestinalis* y *T. vaginalis* y el compuesto 9 muestra el mejor valor de actividad contra *E. histolytica*. Es importante resaltar que todos los compuestos evaluados mostraron actividad potente, en el rango nanomolar.

Conclusiones

Los compuestos 4–11 fueron obtenidos en rendimientos que van de moderados a buenos en todos los casos.

Los ensayos de actividad antiprotozoaria revelaron que todos los compuestos tienen actividad potente, mostrando en la mayoría de los casos ser más activos que el fármaco de referencia metronidazol.

Los resultados obtenidos no muestran cambios importantes en la actividad biológica con la introducción de un fenilo en la posición 3. Sin embargo, el compuesto 8 presentó la mejor actividad contra *G. intestinalis* y *T. vaginalis* y el compuesto 9 mostró el mejor valor de actividad contra *E. histolytica*.

Referencias

1. Upcroft, P. and Upcroft, J. A. *Clin. Microbiol. Rev.* **2001**, *14*, 150.
2. Cudmore, S. L., Delgaty, K. L., Hayward, S. F., Petrin, D., Garber, G. *Clin. Microbiol. Rev.* **2004**, *17*, 783.
3. Estrategia mundial de la OMS para contener la resistencia a los antimicrobianos. Disponible en: <http://www.who.int/drugresistance/SpGlobal2.pdf>
4. López, F., Castillo, R., Yépez, L., Medina, J. L. *J Biomol Screen.* **2011**, *16*, 862.
5. Cadogan, J.; Mackie, R. *Organic Syntheses, Coll.* **1973**, *5*, 941.
6. Ohnmacht, S. A.; Culshaw, A. J.; Greaney, M. F. *Organic Lett.* **2010**, *12*, 224.
7. Soria-Arteche, O., Castillo, R., Hernández-Campos, A., Hurtado-de la Peña, M., Navarrete-Vázquez, G., Medina-Franco, J. L., Gómez-Flores, K. *J. Mex. Chem. Soc.* **2005**, *49*, 353.
8. Cedillo-Rivera, R. and Munoz, O. *J Med Microbiol.* **1992**, *37*, 221.

ESTUDIO DE ACOPLAMIENTO MOLECULAR DE DIHIDROPIRIMIDINTIONAS CON ACTIVIDAD CITOTÓXICA SOBRE LA ENZIMA CINESINA EG5

Karen Rodríguez-Villar¹, Olivia Soria Arteche², Ma. Teresa Ramírez-Apan,³ Jaime Pérez-Villanueva²

¹Maestría en Ciencias Farmacéuticas, UAM-X, ²Departamento de Sistemas Biológicos, UAM-X, Calzada del Hueso 1100, Villa Quietud, Coyoacán, México, D.F. 04960, ³Laboratorio de Pruebas Biológicas, Instituto de Química, UNAM,

Email: jpvillanueva@correo.xoc.uam.mx, qkarenrodv@hotmail.com

Resumen

En el presente trabajo se reporta el estudio de estudio de acoplamiento molecular entre las DHPT (1–8) y la enzima Eg5, para establecer una relación entre el modo y energía de unión calculados *in silico* y la actividad citotóxica obtenida experimentalmente. Encontrando que los compuestos más activos tienen los mejores valores de afinidad hacia Eg5 y modos de unión similares. Estudio de acoplamiento molecular de dihidropirimidintionas con actividad citotóxica sobre la enzima cinesina Eg5

Introducción

El diseño de fármacos asistido por computadora (DiFAC) es un conjunto de técnicas multidisciplinarias cuyo objetivo es coadyuvar en el diseño, optimización y selección de compuestos con actividad biológica. Una de las técnicas más empleadas para diseñar y/o seleccionar compuestos que puedan interactuar en el sitio de acción es el acoplamiento molecular (*docking*), el cual permite encontrar el modo de unión más favorecido del ligando en un receptor, junto con una valoración de su afinidad (*score*). La información obtenida puede emplearse para seleccionar un conjunto de moléculas para su síntesis y posterior evaluación, o bien para explicar los resultados de la evaluación biológica encontrados experimentalmente.¹

Por otro lado, en la literatura existen reportes de algunas dihidropirimidintionas (DHPT) que presentan actividad anticancerígena, siendo la más importante el (*S*)-Monastrol; el cual ha demostrado ser un inhibidor de la enzima cinesina Eg5 relacionada con la división celular.^{2,3} Con el objetivo de mejorar la actividad del (*S*)-Monastrol, en un trabajo previo, hemos sintetizado algunos derivados que incluyen modificaciones en las posiciones 4 y 5 del anillo de pirimidina (Figura 1). Cabe mencionar que para las moléculas 1–8 se determinó su actividad citotóxica sobre seis líneas celulares de cáncer.⁴

Con base en lo anterior se llevó a cabo un estudio de acoplamiento molecular entre las DHPT (1–8) y la enzima Eg5, para establecer una relación entre el modo y energía de unión calculados *in silico* y la actividad citotóxica obtenida experimentalmente.



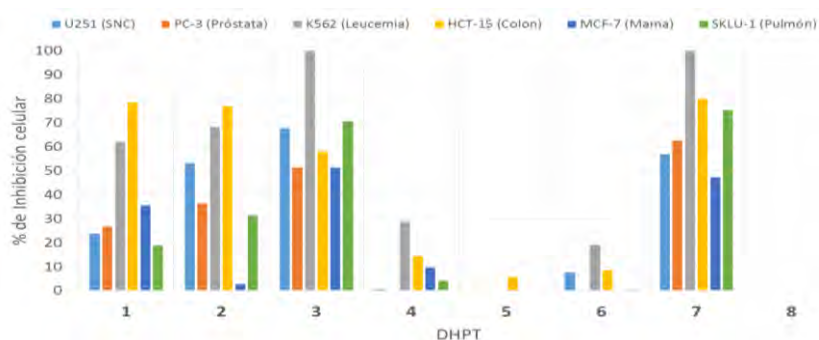


Figura 6. Estructura y actividad citotóxica de las dihidropirimidintiones 1–8

Material y métodos

Preparación del receptor y ligandos

La estructura de la proteína Eg5 se obtuvo del *Protein Data Bank* (RCSB) usando el código 1Q0B en formato **PDB* como proteína dimérica. El archivo fue procesado en *Maestro 10.4* para eliminar el monómero B, las moléculas de agua, cofactores y ligandos presentes en la estructura. Enseguida, la energía de la proteína fue minimizada aplicando el campo de fuerza OPLS-AA, usando la función *Protein Preparation Wizard* de *Maestro 10.4*. Finalmente el archivo fue exportado a *AutoDock Tools 1.5.6* (ADT), donde se determinaron las coordenadas de la caja de búsqueda (Grid) centrado en el sitio de unión del (*S*)-monastrol con una dimensión de 60 x 60 x 60 Å.

Los ligandos 1–8 fueron construidos en *Maestro 9.1* y se sometieron a un proceso de minimización aplicando el campo de fuerza UFF. La preparación de los ligandos se realizó empleando ADT.

Acoplamiento molecular

Los cálculos de acoplamiento molecular se realizaron con *AutoDock Vina 1.1.2*, empleando los parámetros preestablecidos y 50 repeticiones. El análisis de los resultados para cada uno de los ligandos se realizó en ADT, seleccionando las conformaciones de mínima energía (“menor $\Delta G_{\text{unión}}$ ”), las cuales fueron comparadas con la estructura cristalográfica del (*S*)-monastrol unido a Eg5.

Resultados

Los resultados del acoplamiento molecular muestran dos modos de unión más favorecidos para el (*S*)-monastrol (1). El modo de unión B es muy similar a la estructura cristalográfica, mientras que el modo de unión A muestra al compuesto en una posición invertida, Figura 2.² A continuación se analizaron los enantiómeros (*S*) de los compuestos 2–8, los resultados para los modos de unión de mínima energía se muestran en la Tabla 1.

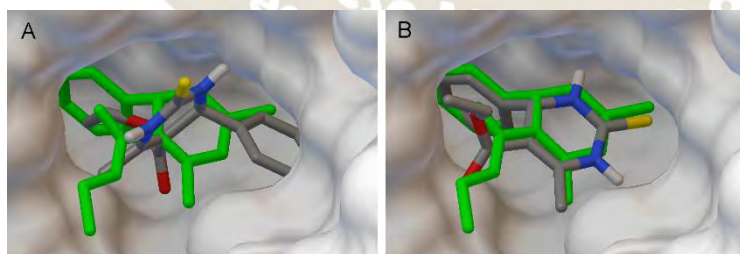


Figura 7. Modos de unión encontrados por acoplamiento molecular para (*S*)-monastrol (1).

En verde: (*S*)-Monastrol de la estructura cristalografía; En gris: molécula obtenida por acoplamiento molecular

Tabla 1. Afinidad, modo de unión encontrado por acoplamiento molecular y valores de CI_{50}

DHPT		1	2	4	5	3	6	7	8	
ΔG (kcal/mol)	unión	-7.5	-7.0	-7.3	-6.7	-6.5	-8.8	-8.0	-8.4	-7.9
Modo de unión		A	B	B	Diferente	Diferente	A	A	A	A
$CI_{50 K562}$ ($\mu\text{g/mL}$)		45.46		28.70			6.97		12.07	
CI_{50} ($\mu\text{g/mL}$)	HCT-15	46.18		54.25			8.26		7.50	

Los compuestos **1** (monastrol), **2**, **4** y **5**, los cuales poseen un éster etílico o un grupo metilcarbonil en posición 5, presentaron menor afinidad calculada por *Autodock Vina* en comparación con los compuestos **3**, **6–8**, que tienen un benzoilo en la posición 5. No obstante, es importante resaltar que el compuesto **2** presentó actividad biológica importante (Figura 1), similar a la encontrada para **1** (monastrol) y los resultados de acoplamiento molecular sugieren que se une de manera similar al (*S*)-monastrol en la estructura cristalográfica; mientras que **4** y **5** que no mostraron actividad importante se unen con menor afinidad y en modo distinto, Figura 3.

Adicionalmente, el análisis de los modos de unión mostró que no existen interacciones entre el sustituyente de la posición 5 del monastrol con Eg5, ya que se encuentra ubicado fuera del sitio de unión, mientras que el hidroxilo sobre la posición 3 del sustituyente aromático y el nitrógeno de la posición 3 del anillo de pirimidina mostraron interacciones importantes por puente de hidrógeno con Glu-118 y Glu-116 respectivamente,² de tal forma que cuando el hidroxilo se sustituye por un metoxilo o se cambia de posición en el anillo, la actividad citotóxica se pierde (comparar compuestos **1** y **2** con **4** y **5**).

En el caso de los compuestos **3**, **6–8**, que poseen un grupo benzoilo en la posición 5, se observaron mayores valores de afinidad, principalmente los compuestos activos **3** y **7**, los cuales tienen los mejores valores de afinidad calculada y actividad citotóxica. En este caso todos los compuestos adoptaron un modo de unión similar al modo A sobre la proteína Eg5, Figura 3.

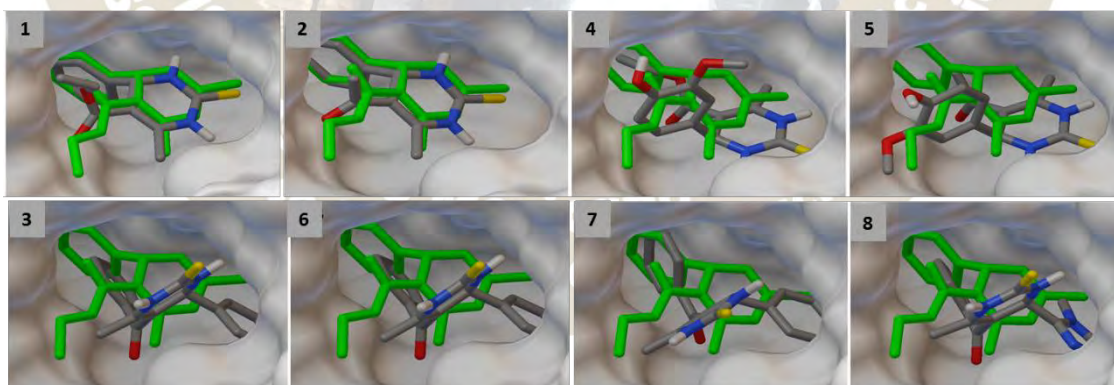


Figura 3. Modos de unión para los compuestos 1–8

Por otro lado, es importante observar que los valores de CI_{50} para los compuestos activos **1**, **2**, **3** y **7** (Tabla 1) presentaron una relación clara con los valores de afinidad, donde los compuestos más activos tienen mejores valores de afinidad hacia Eg5.

Conclusiones

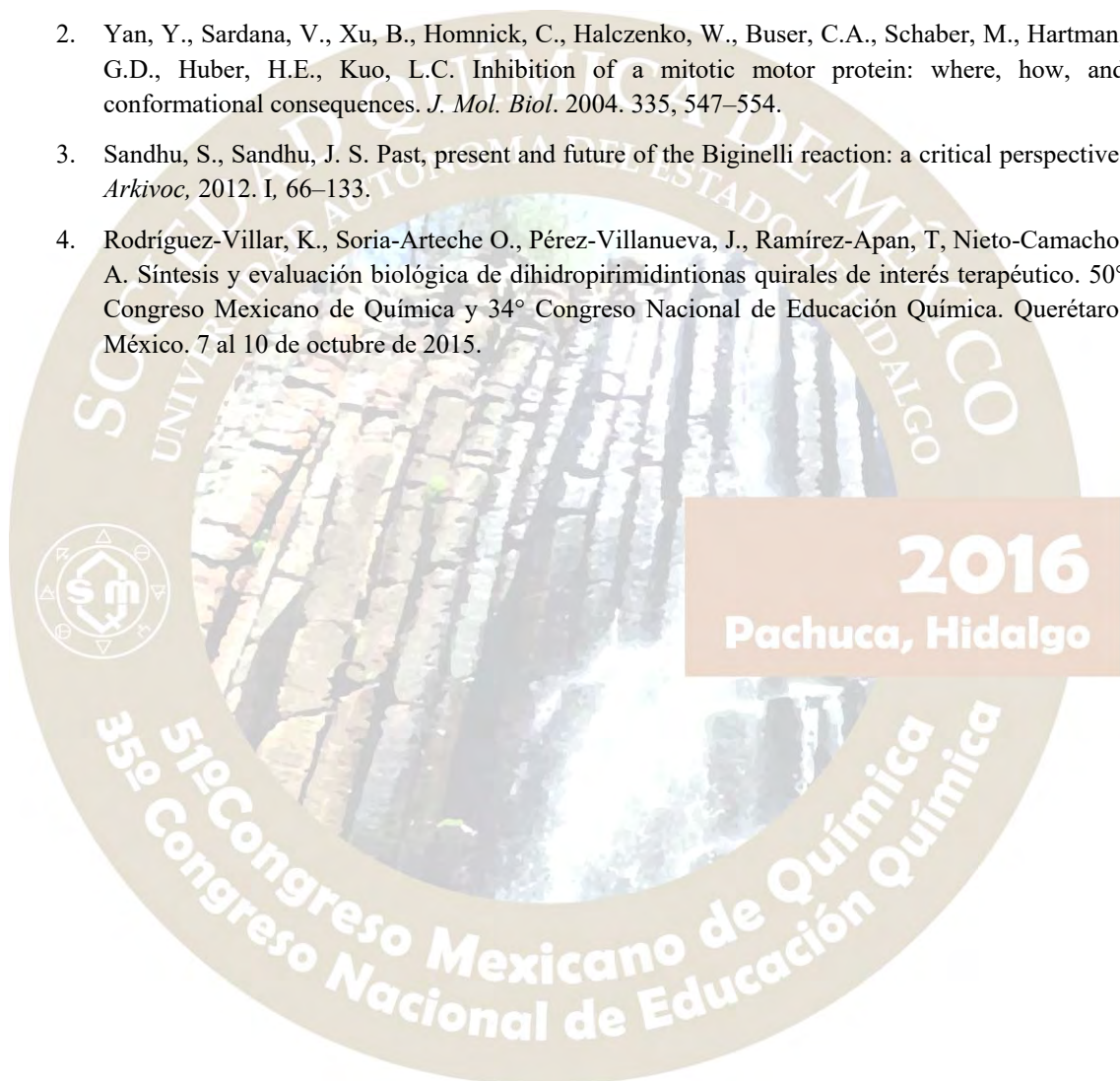
Empleando acoplamiento molecular se encontraron dos modos de unión de mínima energía para el (*S*)-monastrol. Uno de ellos coincide con la estructura cristalográfica del complejo (*S*)-monastrol-Eg5.

Los ensayos de citotoxicidad muestran una relación clara con los modos de unión y los valores de afinidad calculados por acoplamiento molecular, donde los compuestos más activos tienen los mejores valores de afinidad hacia Eg5.

Los compuestos **1** y **2** presentaron modos de unión similar (modo B) y valores cercanos de afinidad, así como actividad biológica equiparable. Mientras, que los compuestos **3** y **7** tienen los mejores valores de afinidad y muestran la mejor actividad citotóxica entre los compuestos estudiados.

Referencias

1. Medina-Franco, J. L., López-Vallejo, F. and Castillo, R. Diseño de Fármacos Asistido por Computadora. *Edu. Quím.* 2006. 17(4), 452-457.
2. Yan, Y., Sardana, V., Xu, B., Homnick, C., Halzenko, W., Buser, C.A., Schaber, M., Hartman, G.D., Huber, H.E., Kuo, L.C. Inhibition of a mitotic motor protein: where, how, and conformational consequences. *J. Mol. Biol.* 2004. 335, 547-554.
3. Sandhu, S., Sandhu, J. S. Past, present and future of the Biginelli reaction: a critical perspective. *Arkivoc*, 2012. I, 66-133.
4. Rodríguez-Villar, K., Soria-Arteche O., Pérez-Villanueva, J., Ramírez-Apan, T, Nieto-Camacho, A. Síntesis y evaluación biológica de dihidropirimidintionas quirales de interés terapéutico. 50° Congreso Mexicano de Química y 34° Congreso Nacional de Educación Química. Querétaro, México. 7 al 10 de octubre de 2015.



SÍNTESIS DE BENZO[F]INDOLO-4,9-DIONAS CON ACTIVIDAD ANTIOXIDANTE Y CITOTÓXICA

Julia Jimena Falcón Gerónimo¹, Ma. Concepción Lozada García,^{2†} Jaime Pérez Villanueva,² J. Francisco Palacios,² Antonio Nieto Camacho.³ Ma. Teresa Ramírez Apan.³ Olivia Soria Arteche²

¹ Maestría en Ciencias Farmacéuticas,² Departamento de Sistemas Biológicos, DCBS. UAM-X, Calzada del Hueso 1100, Villa Quietud, Coyoacán, México, D.F. 04960, ³ Laboratorio de Pruebas Biológicas, Instituto de Química, UNAM,

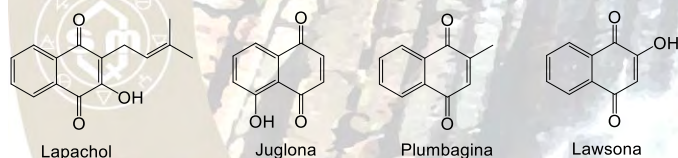
Email: jimena.falcong@hotmail.com, soriao@correo.xoc.uam.mx

RESUMEN

Las benzo[f]indolo-4,9-dionas son núcleos importantes en la química medicinal debido a su variada actividad biológica. Existen una gran cantidad de métodos para su obtención; en este trabajo se propone la síntesis de cuatro nuevas benzoindoloquinonas con actividad citotóxica y antioxidante a partir de naftoquinona y enaminonas quirales. Se obtuvieron los productos esperados en rendimientos de moderados a buenos y tiempos de reacción de 5-12 horas. El compuesto **8** presentó actividad citotóxica y antioxidante superior a las referencias, lo que lo posiciona como una potencial molécula líder para la síntesis de este tipo de derivados.

INTRODUCCIÓN

Las quinonas son compuestos que se encuentran presentes en plantas y microorganismos como metabolitos secundarios, participan en varios procesos biológicos oxidativos y representan una defensa química para muchas plantas.¹ Las quinonas son pigmentos naturales de las plantas y se dividen en benzoquinonas, antraquinonas, naftoquinonas y quinonas isoprenoides.² Ejemplos de naftoquinonas aisladas de plantas son lapachol, juglona, plumbagina y lawsona (**Figura 1**), todas estas han demostrado actividades farmacológicas importantes.³



2016
Pachuca, Hidalgo

Figura 1. Compuestos bioactivos con el grupo quinona en su estructura.

Otra unidad estructural básica que contiene al grupo quinona es la indoloquinona, que también posee importante actividad biológica como antibacterianos, fungicidas, anticoagulantes y antineoplásico;⁴ tal es el caso de la mitomicina, que es un antitumoral de origen natural, o la apaziquna (**Figura 2**), que es un análogo sintético de la mitomicina que se encuentra en fases clínicas para su uso contra el cáncer de vejiga.⁵ Así, las indoloquinonas son compuestos de interés para el tratamiento contra el cáncer, no sólo como fármacos antiproliferativos, sino también como profármacos,⁶ es por esto que la síntesis de indoloquinonas y benzoindoloquinonas ha tomado relevancia en los últimos años. Existen en la literatura diversos métodos para sintetizar indoloquinonas y derivados,⁴ una propuesta interesante para la preparación de éstas, es la reacción de naftoquinona con enaminonas.⁴

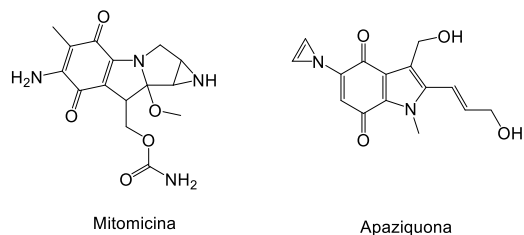


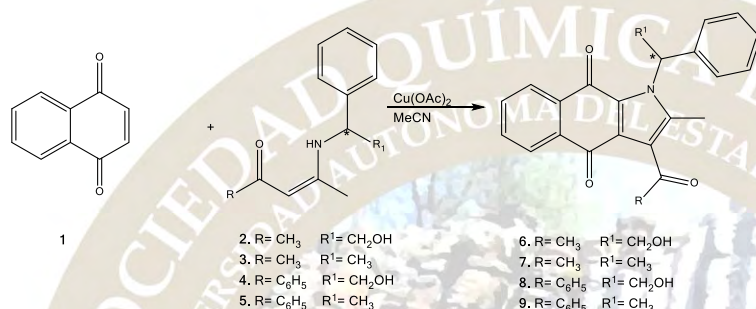
Figura 2. Compuestos anticancerígenos de tipo indoloquinonas.

En este trabajo se sintetizaron 4 nuevas benzoindoloquinonas, empleando naftoquinona (**1**) y cuatro enamionas quirales (**2-5**) sintetizadas previamente por reacción entre 2,4-pentanodiona y 1-fenil-1,3-butanodiona con (*R*)-fenilglicinol y (*S*)-feniletilamina, todas las materias primas utilizadas para la síntesis de las benzoindoloquinonas y sus precursores se encuentran disponibles comercialmente.⁷

MATERIALES Y MÉTODOS

Síntesis de derivados benzoindoloquinonas

Para la síntesis de los derivados **6-9** se siguió la metodología propuesta por Sun,⁴ con naftoquinona (**1**) y las cuatro enamionas quirales (**2-5**), utilizando acetato de cobre (II) ($\text{Cu}(\text{OAc})_2$) como catalizador en acetonitrilo (MeCN) como disolvente, con agitación y calentamiento. (**Esquema 1**). Los compuestos fueron caracterizados por sus datos de IR y RMN.



Esquema 1. Síntesis de derivados benzoindoloquinonas quirales.

Evaluación biológica de los compuestos obtenidos

La evaluación citotóxica de las indoloquinonas sintetizadas se realizó por el método de la Sulforrodamina B,⁸ mientras que la actividad antioxidante, se evaluó por los modelos de DPPH y TBARS.⁸ Todos los modelos de evaluación biológica se llevaron a cabo de acuerdo con el protocolo establecido por el Laboratorio de Pruebas Biológicas del Instituto de Química de la UNAM.

DISCUSIÓN Y RESULTADOS

Síntesis de benzoindoloquinonas derivadas de naftoquinona 6-9.

La síntesis de las benzoindoloquinonas **6-9** se llevó a cabo utilizando la metodología propuesta, observando la formación de los compuestos esperados en tiempos de reacción de 5-12 horas, los cuales fueron purificados por cromatografía en columna flash. En la **Tabla 1** se muestran los tiempos de reacción, rendimientos, puntos de fusión y rotación óptica de las indoloquinonas **6-9**.

Tabla 1. Condiciones de reacción y propiedades fisicoquímicas de **benzoindoloquinonas 6-9**

Compuesto	Tiempo de reacción (h)	Rendimiento (%)	P.f. (°C)	$[\alpha]_D^{20}$ en MeOH
6	12	45.26	70-72	+134.62 (c. 0.104)
7	5	80.01	71-73	+233.01 (c. 0.103)
8	8	55.12	92-94	+133.33 (c. 0.075)
9	12	50.81	58-60	+316.19 (c. 0.105)

c. concentración de la muestra en g/100 mL

Evaluación de actividad citotóxica

Las determinaciones de la actividad citotóxica se realizaron en las líneas celulares humanas de PC-3 (próstata), HCT-15 (colon), MCF-7 (mama), U-251 (glía del SNC) y SKLU-1 (pulmón) a una concentración de 50 μM . La **Tabla 2** muestra los porcentajes de inhibición del crecimiento por línea celular que presentaron los compuestos.

Tabla 2. Porcentaje de inhibición del crecimiento por línea celular a una concentración de 50 μM

Muestra	U-251	PC-3	HCT-15	MCF-7	SKLU-1
6	100	89.7 \pm 2.0	87.4 \pm 1.2	73.9 \pm 2.3	42.2 \pm 4.0
7	100	89.6 \pm 5.3	64.3 \pm 3.3	89.0 \pm 6.6	91.0 \pm 4.7
8	100	100	100	100	100
9	91.8 \pm 2.2	88.7 \pm 2.0	84.0 \pm 1.3	58.0 \pm 7.5	77.6 \pm 4.6
1	100	100	100	100	100

Los resultados muestran que la actividad citotóxica de los compuestos sintetizados es menor que la de naftoquinona, con excepción del compuesto **8**, el cual posee una actividad comparable a esta concentración. Al analizar ambas a una concentración menor, el compuesto **8** muestra una actividad citotóxica superior a la de naftoquinona para las líneas celulares de SNC, próstata, colon y mama. De acuerdo a lo anterior, es recomendable continuar las pruebas para calcular la CI_{50} , del compuesto **8** en las líneas celulares de SNC, próstata y pulmón; así como también la toxicidad de los compuestos en células sanas para determinar la selectividad de los mismos.

Evaluación actividad antioxidante

Para ambos modelos, las determinaciones se realizaron para los compuestos (**6-9**) y para naftoquinona utilizando quercetina y/o α -tocoferol como referencia. Los compuestos no mostraron actividad atrapadora de radicales libres a bajas concentraciones por el método de DPPH. Para el método de TBARS, todos los compuestos presentan muy buena actividad a 10 y 100 μM superior a la del tocoferol y comparable a la quercetina. Esto concuerda con los resultados esperados, pues los compuestos sintetizados tienen grupos hidroxilo, o una quinona o ambos, los cuales se sabe que contribuyen fuertemente a la actividad antioxidante de las moléculas que los contienen. La **Tabla 3** muestra los resultados de ambos modelos.

Tabla 3. Actividad antioxidante de los compuestos sintetizados por los modelos de TBARS y DPPH

Compuesto	TBARS		DPPH		
	% de inhibición		% de reducción		
	10 μM	100 μM	1 μM	10 μM	100 μM
1	79.38	88.2	0.2	0.36	3.47
6	89.53	95.38	0	0	1.13
7	97.4	96.3	0	1.43	1.44
8	97.36	96.42	0	0.41	6.63
9	96.26	95	0	0	3.24
Quercetina	95.65	100			
α -Tocoferol	59	79.09	11.74	32.08	87.41

El modelo de DPPH se basa en el atrapamiento de un radical que no existe fisiológicamente; mientras que en el modelo de TBARS se evalúa la capacidad de la molécula de intervenir el proceso de lipoperoxidación que sí se lleva a cabo en el cuerpo humano, por lo que podemos considerar que los compuestos sintetizados presentan actividad antioxidante. Así, de acuerdo a los resultados obtenidos, los compuestos sintetizados presentan alta actividad por el modelo TBARS.

CONCLUSIONES

Se sintetizaron cuatro nuevas benzoindoloquinonas quirales en rendimientos de moderados a buenos, el compuesto **8** presentó actividad citotóxica superior a la naftoquinona y actividad antioxidante superior a los compuestos de referencia.

El compuesto **8** puede considerarse como una molécula líder para el diseño de análogos con gran actividad antioxidante, sin embargo, son necesarios más estudios para determinar la selectividad de la toxicidad de los compuestos y así, su potencial como agentes contra el cáncer.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Rahmoun, N. Boucherit-Otmani, Z. Boucherit, K. Benabdallah, M. Villemin, D. Chouckchou-Braham, N. *Médecine et Maladies Infectieuses*. **2012**, 42, 270-275.
2. Chansukh, K. Charoensup, R. Palanuvej, C. Ruangrunsi, N. *Res. J. Pharm. Biol. Chem. Sci.* **2014**, 5(2), 425-432.
3. Jali, B.R. Kuang, Y. Neamati, N. Barruah, J.B. *Chem-Biol. Interact.* **2014**, 214, 10-17.
4. Sun, J. Wang, X. Liu, Y. *J. Org. Chem.* **2013**, 78, 10560-10566.
5. Luu, Q. Mito, S. *Tetrahedron*. **2015**, 71, 895-916.
6. Inman, M. Moody, C. *Eur J. Org. Chem.* **2013**, 2179-2187.
7. Falcón. *Tesis de maestría, UAM-X*. **2016**.
8. Lozada, M. Soria-Arteche, O. Ramírez, M. Nieto-Camacho, A. Enríquez, R. Izquierdo, T. Jiménez-Corona, A. *Bioorg. Med. Chem.* **2012**, 20, 5077- 5084.

2016

51° Congreso Mexicano de Química
35° Congreso Nacional de Educación Química

SÍNTESIS DE IMIDAZO[1,2-A]PIRIDINAS E IMIDAZO[1,2-A]PIRIMIDINAS SUSTITUIDAS CON EL GRUPO FUNCIONAL AMIDA. EVALUACIÓN *IN SILICO*.

Juan Emmanuel Reynoso Lara^{1,2}; Héctor Jaime Salgado Zamora (qepd)¹; María Elena Campos Aldrete^{1,3}; Jesús Cruz Noli^{1,4}.

¹ Instituto Politécnico Nacional. Escuela Nacional de Ciencias Biológicas. Prolongación de Carpio y Plan de Ayala. Col. Casco de Santo Tomás. Delegación Miguel Hidalgo.

² jurel30@hotmail.com

³ camesol22@gmail.com

⁴ avec_sistem87@msn.com

RESUMEN

Las imidazopiridinas e imidazopirimidinas se consideran moléculas pre-validadas en cuanto a actividad biológica se refiere, sin embargo su uso en la interrupción del QS no ha sido reportado. Aunque previamente se han realizado de manera exitosa cálculos computacionales para la síntesis de diversos inhibidores de QS ninguno de estos estudios ha sido realizado sobre imidazopiridinas y sus análogos pirimidinas. Este trabajo resume el esfuerzo para la evaluación *in silico* de un grupo de compuestos de diseño y su síntesis experimental, así como su potencial para el ensayo biológico posterior.

INTRODUCCIÓN

Las infecciones causadas por bacterias resistentes a fármacos son una de las principales preocupaciones de la salud a nivel mundial. El *quórum sensing* (QS) se refiere a un sistema de comunicación intercelular bacteriana que permite a los microorganismos sincronizar la expresión específica de genes en función de la densidad poblacional (Sabbah; *et al*; 2012). Dicha comunicación se basa en la síntesis y liberación de pequeñas moléculas capaces de difundir de manera pasiva e interactuar con una serie de receptores específicos que promueven la expresión de factores de virulencia tales como bioluminiscencia, producción de biofilms o producción de antibióticos (Latifi; *et al*; 1995).

Sahner y colaboradores (2013) combinaron métodos *in silico* y biofísicos para el desarrollo de inhibidores del QS en *P. aeruginosa*. En el programa MOE se diseñaron 11 ácidos derivados de ureidotiofeno con CI₅₀ que van desde 0.5 hasta 170 μM.

Esquema retrosintético

El enfoque retrosintético para la obtención de los compuestos ha sido propuesta a realizarse en 4 etapas que incluyen la síntesis del núcleo de imidazopiridina a través de la reacción de condensación entre 2-aminopiridina y la α-bromoacetofenona para generar los compuestos 2, los cuales serán nitrosados para evitar la formación de compuestos bifuncionalizados en el anillo de fenilo (3), la reducción de los nitroso intermedios llevará a la amina aromática 4 que será funcionalizada para generar las amidas y ureas del tipo 5 (Figura 1).

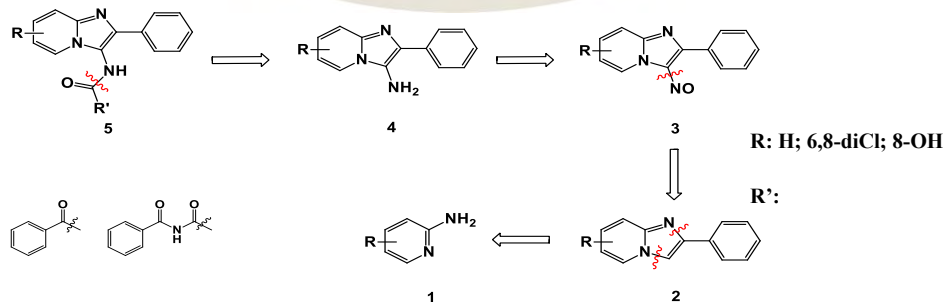


Figura 1. Esquema retrosintético para la síntesis de los compuestos de la serie I

Los núcleos de 2-fenilimidazo[1,2-*a*]piridina fueron obtenidos de manera directa por la condensación entre las 2-aminopiridinas sustituidas y la α -bromoacetofenona sin disolvente a 60 °C (Zhu; *et al*; 2009; Figura 2).

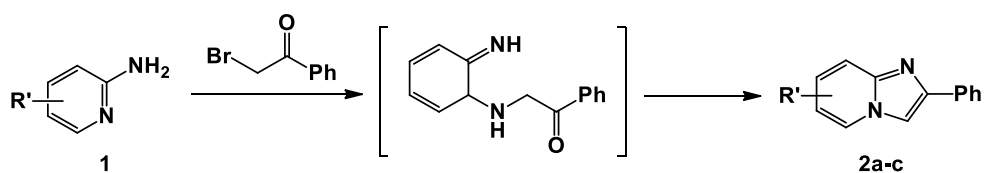


Figura 2. Síntesis de las 2-fenilimidazo[1,2-*a*]piridinas (2)

El acetato de 2-aminopiridin-3-ilo (**1d**) fue obtenido en un 75% de rendimiento tras la reacción con cloruro de acetilo y piridina, sin embargo el compuesto no generó la condensación para la obtención del compuesto **2d** (Figura 3).

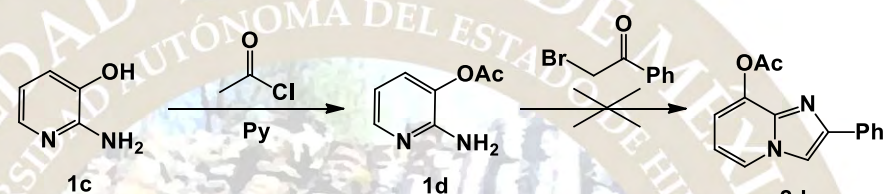


Figura 3. Síntesis de 2-fenilimidazo[1,2-*a*]piridinas (**2d**)

Síntesis de las 3-nitroso-2-fenilimidazo[1,2-*a*]piridinas (**3**) y reducción para obtener las aminas aromáticas (**4**)

A partir de los compuestos de tipo **2**, se planteó la obtención del nitroso compuesto correspondiente (**3**) y su posterior reducción para la obtención de las aminas correspondientes (**4**). Los nitroso compuestos fueron obtenidos por la reacción entre los núcleos de imidazopiridina con NaNO_2 en ácido acético y fueron recuperados por filtración sin realizar otro procedimiento para el aislamiento de los mismos. La reducción correspondiente en ácido bromhídrico y estaño metálico (Rival; *et al*; 1991) generó las aminas aromáticas puras que no mostraron la presencia de diaminas por nitrosación en el anillo de fenilo con rendimientos moderados (Figura 4).

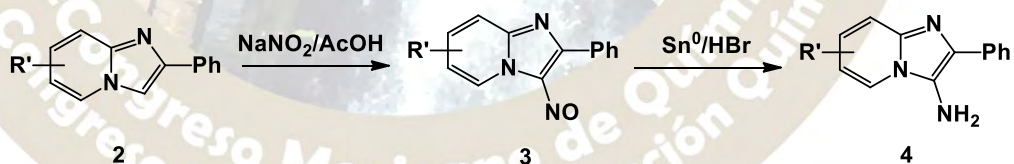


Figura 4. Síntesis de las 3-amino-2-fenilimidazo[1,2-*a*]piridinas (**4**)

Síntesis de *N*-(2-fenilimidazo[1,2-*a*]piridin-3-ilo)benzamididas (**5a,b**)

La síntesis de las benzamididas (**5a** y **5b**) fue realizada usando cloruro de benzoilo en presencia de trietilamina en THF anhidro conforme a lo reportado por Bazin y colaboradores (2013). El aislamiento de estos compuestos se realizó de manera práctica por precipitación por adición de agua para obtener los compuestos esperados **5a** y **5b** los cuales mostraron una potencial interacción con los residuos de aminoácidos involucrados en el fenómeno de QS en el modelo *in silico*.

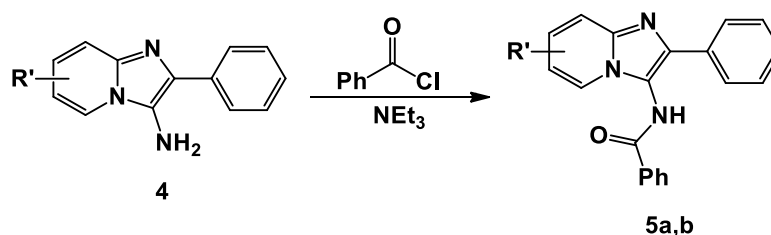


Figura 5. Síntesis de las *N*-(2-fenilimidazo[1,2-*a*]piridin-3-il)benzamidas (**5a,b**)

Síntesis de *N*-((2-fenilimidazo[1,2-*a*]piridin-3-il)carbamoil)benzamidas (**5c,d**)

De manera análoga, la síntesis de las benzoilureas (**5c** y **5d**) fue realizada en una primera etapa en DMF a 60 °C (Bazin; *et al*; **2013**), aunque las condiciones para la obtención de los compuestos usando THF anhidro resultaron considerablemente mejores al evitar la formación de subproductos y facilitar el aislamiento. Para la purificación de dichos compuestos se recurrió nuevamente a la adición de agua y posterior eliminación del disolvente orgánico para la precipitación del compuesto deseado libre de impurezas.

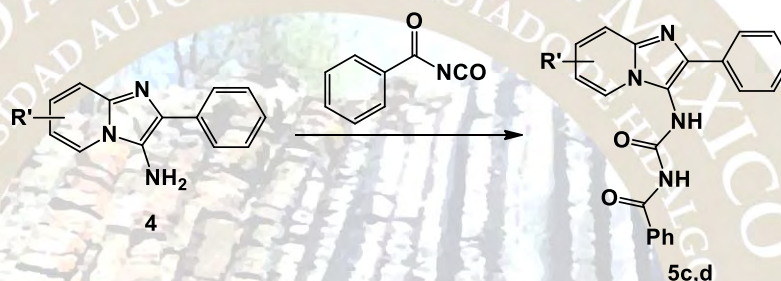


Figura 6. Síntesis de *N*-((2-fenilimidazo[1,2-*a*]piridin-3-il)carbamoil)benzamida (**5c,d**)

CONCLUSIONES

Siguiendo las metodologías previas se sintetizaron las benzamidas y benzoilureas **5a-d**, **9a,b** y **18a,b** cuya interacción con el receptor CviR había sido previamente ensayada por métodos *in silico* y había mostrado resultados prometedores. De igual forma se obtuvieron los compuestos análogos **13a-d**, de los cuales aún no se ha realizado el estudio de acoplamiento molecular. Los compuestos antes mencionados (a excepción de los compuestos **5a** y **18a**) son compuestos nuevos, cuya síntesis y estructura no ha sido previamente reportada. La síntesis de los intermediarios necesarios para llegar a los productos finales también ha sido descrita entre los cuales destaca la síntesis de los aductos de tipo 3-amino-2-fenilo los cuales se obtuvieron en solo tres etapas. Las metodologías para la síntesis, extracción y separación fueron simplificadas para obtener de manera rápida y eficiente los compuestos deseados en rendimientos moderados.

BIBLIOGRAFÍA

- Fisher, M. H.; Lusi, A. *J. Med. Chem.* **1972**, 15, 982.
 Latifi, A.; Winson, M. K.; Foglino, M.; Bycroft, B. W.; Stewart, G.; Lazdunski, A.; Williams, P. *Mol. Microbiol.* **1995**, 17, 333.
 Bazin, M. A.; Marhadour, S.; Tonnerre, A.; Marchand, P. *Tetrahedron Lett.* **2013**, 54, 5378
 Rival, Y.; Grassy, G.; Taudou, A.; Ecalle, R. *Eur. J. Med. Chem.* **1991**, 26, 13.
 Sabbah, M.; Fontaine, F.; Grand, L.; Boukraa, M.; Efrif, M. L.; Doutheau, A.; Souler, L.; Queneau, Y. *Bioorg. Med. Chem.* **2012**, 20, 4727.
 Sahner, J. H.; Brengel, C.; Storz, M. P.; Groh, M.; Plaza, A.; Müller, R.; Hartmann, R. W. *J. Med. Chem.* **2013**, 56, 8656.
 Salgado-Zamora, H.; Rizo, B.; Campos, E.; Jiménez, R.; Reyes, A. *J. Heterocyclic Chem.* **2004**, 41, 91.
 Trott, O.; Olson, A. J. *J. Comput. Chem.* **2009**, 31, 455.
 Zhu, D.; Chen, J.; Liu, M. Ding, J.; Wu, H. *J. Braz. Chem. Soc.* **2009**, 20, 482.

SÍNTESIS Y EVALUACIÓN DE LA CAPACIDAD ANTIMICROBIANA DE B-AMINOALCOHOLES DERIVADOS DE EUGENOL

Javier Peralta Cruz¹, **Alejandro Hernández Tanguma¹**, Nayeli Deni Flores Saldaña¹, Oscar Rodolfo Rodas Suárez²

¹Escuela Nacional de Ciencias Biológicas – Instituto Politécnico Nacional, Departamento de Química Orgánica. Prolongación de Carpio s/n, Col. Santo Tomás, C.P. 11340, Del. Miguel Hidalgo, Ciudad de México. tanguma.qbp@gmail.com

² Escuela Nacional de Ciencias Biológicas – Instituto Politécnico Nacional, Departamento de Microbiología. Prolongación de Carpio s/n, Col. Santo Tomás, C.P. 11340, Del. Miguel Hidalgo, Ciudad de México.

Se obtuvo una serie de β-aminoalcoholes por apertura anular del epóxido de eugenol con aminas alifáticas primarias, ensayándose la actividad contra una amplia gama de bacterias multi-resistentes como *Pseudomonas aeruginosa*. Se observó una buena capacidad antimicrobiana por medio de una prueba de microdilución en caldo, por lo que este tipo de compuestos presentan un notable potencial como antimicrobianos para el control de enfermedades nosocomiales y en el control de poblaciones bacterianas.

Hidalgo, Ciudad de México.

INTRODUCCIÓN

El eugenol es el componente principal del clavo de olor¹ y ha presentado una notable actividad como antimicrobiano^{4,5,6}, lo cual se ha presentado y aprovechado en diversos trabajos publicados en los últimos años. Adicionalmente, los grupos funcionales que presenta esta molécula, permiten realizar una gran variedad de transformaciones, de las cuales en este trabajo se aprovecha el enlace doble presente en la cadena alílica (figura 1), dando como producto intermedio un epóxido que de igual forma representa una gran oportunidad para introducir diferentes grupos a la molécula estudiada.

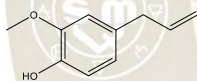
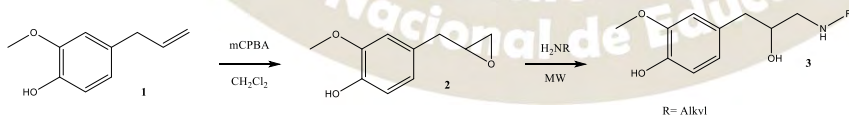


Figura 1. Estructura química del eugenol 1.

La investigación dirigida a la obtención de nuevos antimicrobianos es actualmente una necesidad³ debido a la constante aparición de cepas resistentes a los antimicrobianos de circulación actual², por lo cual, este trabajo tiene como objetivo obtener nuevos compuestos a partir de eugenol, adicionando grupos funcionales que puedan aumentar su capacidad antimicrobiana.

MATERIALES Y MÉTODOS

Se siguió el siguiente esquema de síntesis:



La epoxidación se llevó a cabo a 0 °C utilizando cantidades equimolares de los reactivos. La apertura se llevó a cabo vía microondas a 600 watts sin uso de disolventes. Se purificó por cromatografía en columna. La caracterización de los compuestos fue llevado a cabo por RMN. La apertura con hidróxido de amonio acuoso se realizó a temperatura ambiente, el producto de purificó por cromatografía.

La prueba antimicrobiana se realizó por el método de microdilución en caldo Mueller-Hinton siguiendo la metodología del CLSI y utilizando como referencia la Concentración Mínima Inhibitoria (MIC) reportada en la bibliografía.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La reacción de epoxidación de eugenol presentó un rendimiento promedio de 67%. El epóxido fue obtenido como una mezcla racémica, y presentó una buena estabilidad, lo que permitió separarlo por cromatografía en sílica gel, a pesar de la acidez que presenta esta fase estacionaria. La reacción de apertura asistida por microondas presentó una alta regioselectividad, observando únicamente el producto de tipo **3** en rendimientos promedio del 60% a los 15 segundos de irradiación, mismo rendimiento que se observa si la reacción se lleva a cabo en agua como disolvente a los 30 minutos de reacción, por lo cual la síntesis asistida por microondas es una metodología altamente eficiente en la síntesis de estos compuestos. Todos los aminoalcoholes se obtuvieron como mezcla racémica.

De los compuestos obtenidos resalta aquel que se obtuvo por apertura con butilamina (compuesto **4**) (figura 2), ya que presentó una buena actividad antimicrobiana como se observa en la figura 3.

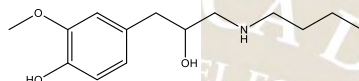
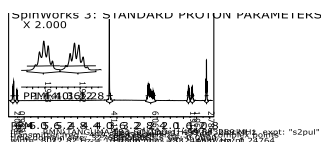


Figura 2. Estructura y espectro ^1H RMN del aminoalcohol **4**.

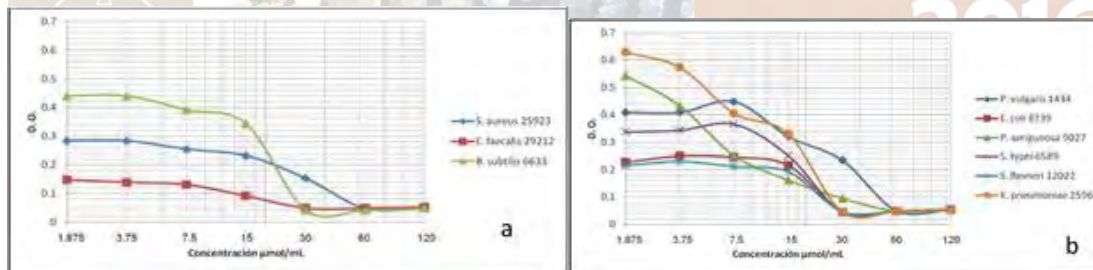


Figura 3. a) Actividad antimicrobiana contra bacterias Gram (+). b) Actividad antimicrobiana contra bacterias Gram (-).

El compuesto presenta actividad antimicrobiana como mezcla racémica a concentraciones menores a la MIC del eugenol reportada en la bibliografía consultada (1600 mg/mL en caldo Mueller-Hinton⁷), lo que nos hace notar que los grupos adicionados permiten aumentar la capacidad antimicrobiana del eugenol. Resalta también que los enantiómeros del aminoalcohol no presentan antagonismo entre ellos, por lo cual se puede observar actividad a pesar de ser una mezcla racémica. Cabe mencionar que depende del mecanismo por el cual el aminoalcohol este actuando, que la actividad puede aumentar o mantenerse al resolver la mezcla racémica.

Entre los compuestos sintetizados se obtuvo el producto de apertura con propilamina, el cual no tuvo actividad antimicrobiana, por lo cual se sabe que el mecanismo de acción depende de la longitud de la cadena alifática utilizada.

Es importante mencionar que no se adicionaron aminas aromáticas debido a la menor nucleofiliidad que estas presentan, lo cual dificulta su utilización en la apertura anular del epóxido. Para ampliar el rango de compuestos y buscar alternativas que aumenten los rendimientos de síntesis, se realizó la apertura con hidróxido de amonio. El equilibrio ácido base en las soluciones de hidróxido de amonio está desplazado a

la formación de amoniaco, el cual tiene una mayor nucleofilicidad respecto al agua, lo que permite que la apertura se dé por parte del amoniaco presente, obteniéndose un aminoalcohol primario **5** (figura 4). Se observó una gran estabilidad del aminoalcohol, lo que facilitará su utilización. Este compuesto permite incorporar cadenas alifáticas mediante reacciones que ya no generan nuevos centros estereogénicos, facilitando la síntesis y permitiendo la introducción de sustituyentes aromáticos para seguir explorando las propiedades de los β -aminoalcoholes.

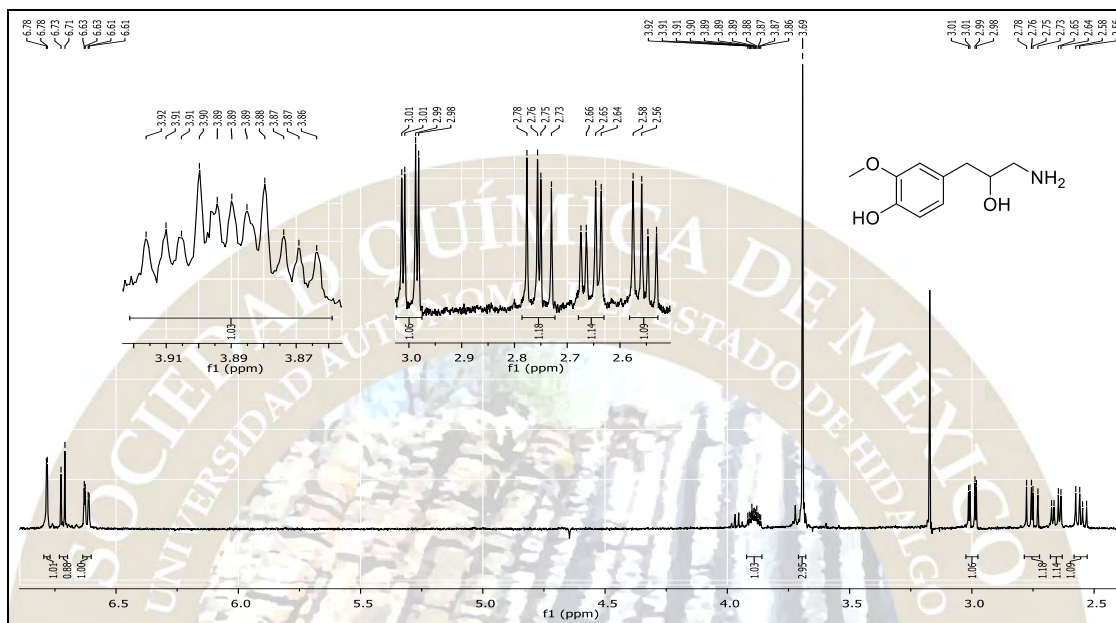


Figura 4. Estructura y espectro ^1H RMN del compuesto **5**.

CONCLUSIONES

El compuesto **4** presenta efecto potencial como antimicrobiano, principalmente contra bacterias resistentes como *Pseudomonas aeruginosa*.

El aminoalcohol **5** representa una buena alternativa para la síntesis de aminoalcoholes, ya que permite la introducción de sustituyentes aromáticos, lo que permitirá buscar otros compuestos con actividad antimicrobiana y facilitará su síntesis.

BIBLIOGRAFÍA

1. Jirovetz, L; Buchbauer, G; Stoilova, I; Stoyanova, A; Krastanov, A; Schmidt, E. *J. Agric. Food Chem.* **2006**, 54, 6303.
2. Organización Mundial de la Salud. Nota descriptiva N° 194, Resistencia a los antimicrobianos. **2015**.
3. Organización Mundial de la Salud. Estrategia mundial de la OMS para contener la resistencia a los antimicrobianos. **2001**.
4. Oyedemi, S; Okoh, A; Mabinya, L; Pirochenva, G; Afolayan, A. *African Journal of Biotechnology.* **2009**, 8, 1280.
5. Remmal, A; Bennis, S; Chami, F; Chami, N; Rhayour, K; Tantaoui-Elaraki, A. *Moroccan J. Biol.* **2004**, 1, 33.
6. Tripathi, A; Dhara, L. *European Journal of Integrative Medicine.* **2013**, 5, 527.
7. Zhou, F; Pei, R; Ji, B; Xu, J. *Journal of Food Science.* **2009**, 74, M379.

MAPEO FARMACOFÓRICO Y ANÁLISIS CONFORMACIONAL DE REGIOISOMÉROS ANÁLOGOS DE LA MELATONIA

Humberto Mendoza-Figueroa,^{a,b} Gelacio Martínez-Gudiño,^{a,b} Joel J. Trujillo-Serrato,^a Martha S. Morales-Ríos^{a,b*}

^aDepartamento de Química y ^bPrograma de Posgrado en Farmacología, Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del Instituto Politécnico Nacional, Apartado 14-740, Ciudad de México, 07000 México. *smorales@cinvestav.mx

Resumen

Se realizó el diseño, el análisis virtual y la síntesis de derivados de 2-(*N*-acilaminoalquil)indoles como potenciales ligandos melatoninérgicos. La alineación geométrica de dichos compuestos sobre las hipótesis farmacofóricas generadas a partir de ligandos agonistas y antagonistas melatoninérgicos, así como el alineamiento de los conformeros estadísticamente significativos, calculados usando el método PCM de solvatación, coinciden con la predicción de la actividad antagonista de los derivados indólicos.

Introducción

La melatonina (MLT), es una neurohormona que ha adquirido especial atención por estar relacionada con la modulación de importantes procesos fisiológicos y también por considerarse una molécula terapéutica multipropósito, de acuerdo con las aplicaciones clínicas registradas en la última década [1]. Dados estos hechos, existe un creciente interés en el desarrollo de moléculas capaces de mimetizar los efectos de la MLT. Al respecto, una gran cantidad de trabajos experimentales y teóricos se han dedicado a la comprensión de los mecanismos moleculares que subyacen a tales propiedades únicas de la MLT y de moléculas novedosas capaces de imitar sus efectos [2].

Estudios previos sobre un gran número de ligandos estructuralmente diferentes de la MLT, han demostrado que el espaciado adecuado del núcleo alcoxiarilo con respecto a la cadena lateral etilamida es crítico en la determinación de la afinidad de unión y la actividad biológica de estos ligandos sobre los receptores MT1 y MT2 [3]. El objetivo de este trabajo fue realizar el diseño, el análisis virtual y la síntesis de 2-(*N*-acilaminoalquil)indoles **1a-1d** caracterizados por presentar un sustituyente *p*MeOBn convenientemente separado de la cadena etilamida por un anillo indólico. El diseño de la estructura se basó en el análisis del alineamiento de **1a-1d** sobre las hipótesis farmacofóricas generadas a partir de ligandos agonistas y antagonistas melatoninérgicos conocidos.

Metodología

Modelado molecular. El mapeo farmacofórico basado en el alineamiento tridimensional de las entidades químicas que confieren actividad melatoninérgica, tanto agonista como antagonista, se exploró con el fin de predecir si las indolilbencilamidas **1a-1d** cumplen los requisitos de alguna de las dos hipótesis farmacofóricas (agonista o antagonista) y por lo tanto, si pueden ser considerados como ligandos melatoninérgicos potenciales. El análisis se inició con la identificación de las entidades farmacofóricas de conjuntos representativos conformados por 8 agonistas y 8 antagonistas conocidos. La selección de estas moléculas se basó en su diversidad estructural, afinidad y potencia descrita frente a los receptores MT1 y MT2. El análisis se llevó a cabo utilizando el programa LigandScout 3.12 que generó las hipótesis de manera automática usando los parámetros por default.

Búsqueda conformacional. La minimización energética por mecánica molecular y la búsqueda conformacional se realizó con Spartan '04 empleando el algoritmo Monte Carlo en combinación con el campo de fuerzas Merck (MMFF). Las optimizaciones se procesaron con el programa Gaussian 09 a un nivel de cálculo DFT HF/6-31+G(d,p). Finalmente se empleó Molden y Chimera 1.8 para la visualización y el alineamiento de los conformeros.

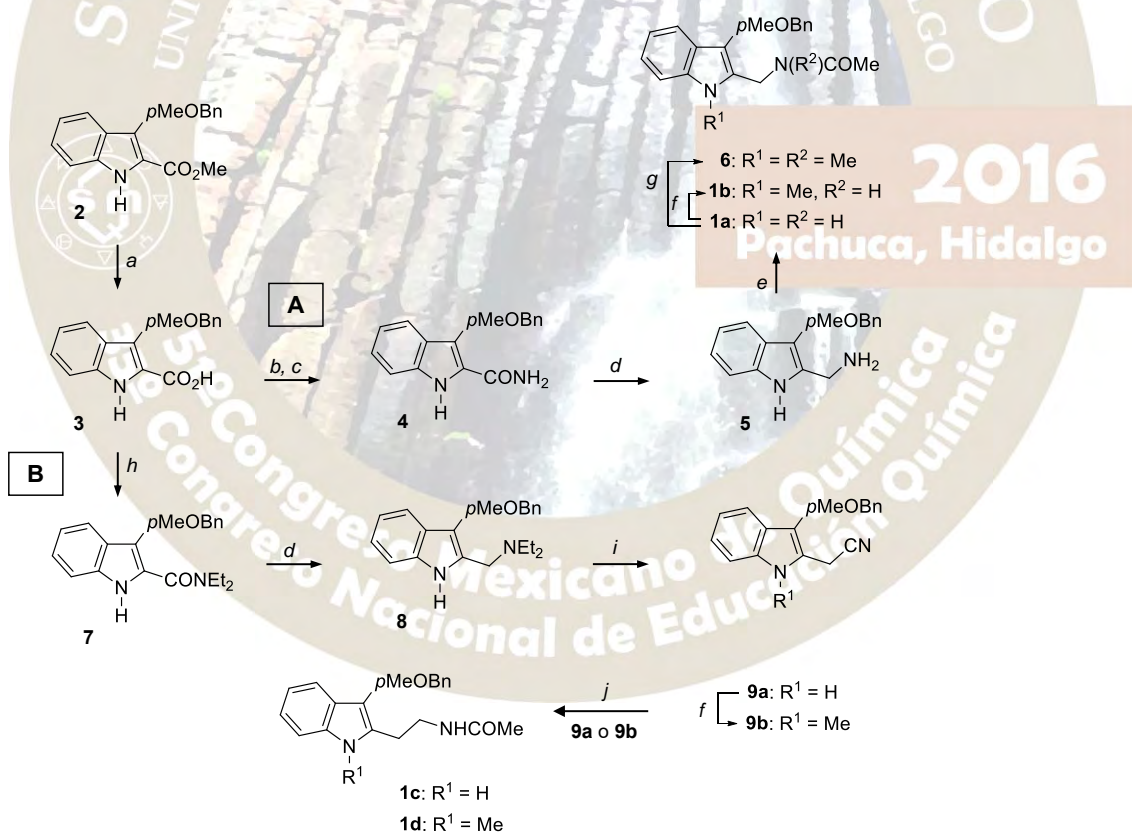
Síntesis Química. La metodología de síntesis empleada y las condiciones de reacción están indicadas en el Esquema 1.

Resultados y Discusión

Mapeo farmacofórico. La hipótesis farmacofórica del modelo agonista se compone de seis elementos esenciales para la actividad: dos aceptores de enlaces de hidrógeno (HBA); un donador de enlace de hidrógeno (HBD); un área hidrofóbica (H) y dos elementos característicos de anillos aromáticos (AR), Figura 1. Los elementos farmacofóricos permiten una cierta tolerancia esférica que rodea la posición ideal de una característica particular en el espacio 3D. Por otro lado, el modelo antagonista se compone de ocho elementos clave, seis de los cuales son compartidos con el modelo agonista anteriormente descrito. La interacción hidrofoba adicional localizada sobre un sistema aromático fuera del plano del indol podría contribuir a conferir la actividad antagónica frente a los receptores.

Análisis Conformacional. El análisis de la estabilidad conformacional de las estructuras **1a-1d** en fase gas y en fase acuosa es relevante, ya que en estas moléculas las interacciones intramoleculares del tipo puente de hidrógeno pueden verse favorecidas en fase gas y desfavorecidas en fase acuosa. Se observó que el medio acuoso modifica severamente las geometrías de los conformeros de mínima energía de **1a-1d**, alterando los ángulos diedros implicados en la formación de las interacciones por puente de hidrógeno intramolecular previstas en las correspondientes estructuras en fase gas. El alineamiento de los conformeros de mínima energía de **1a-1d**, calculados con el método de solvatación, sobre el mapa farmacofórico de ligandos melatoninérgicos antagonistas se muestra en la Figura 2.

Síntesis Química. La síntesis de los 2-(*N*-acilaminoalquil) indoles **1a** y **1b** se realizó a partir del indol-2-carboxilato de metilo **2** siguiendo la ruta **A**, en tanto que **1c** y **1d** se obtuvieron a partir de **2** siguiendo la ruta **B**, como se indica en el Esquema 1.



Esquema 1. Síntesis de 2-(*N*-acilaminoalquil)indoles **1a-1d**. Reactivos y condiciones: (a) 20% aq NaOH, MeOH, THF, reflujo, 6 h; (b) cloruro de oxalilo, CH₂Cl₂, DMF, t.a., 4.5 h; (c) NH₄OH, t.a., 18 h; (d) LiAlH₄, THF, reflujo, 6 h; (e) (Ac)₂O, NEt₃, THF, t.a, 6 h; (f) Cs₂CO₃, DMF, MeI, t.a., 24 h; (g) KOH, DMSO, MeI, reflujo, 4 h; (h) DMPA, DCC, CHCl₃, Et₂NH, reflujo, 24 h; (i) MeI, MeOH, t.a., 2 h, 40% aq KCN, reflujo, 1.5 h (j) H₂, Raney-Ni, Ac₂O, 3 atm, t.a., 6 h.

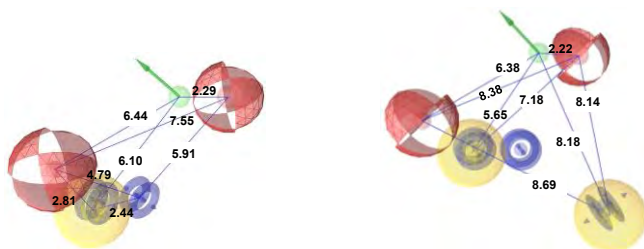


Figura 1. Hipótesis farmacofórica agonista (izq), hipótesis farmacofórica antagonista (der). Las entidades químicas identificadas en el modelado están representadas por esferas de tolerancia: interacción por puente de hidrógeno aceptor (rojo), interacción por puente de hidrógeno donador (verde), sistemas aromáticos (azul), interacciones hidrofóbicas (amarillo).

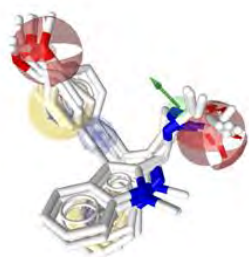


Figura 2. Alineamiento de los conformeros de mínima energía de **1a-1d**, optimizados en solvatación (DFT HF/6-31+G(d,p) PCM=water), sobre el mapa farmacofórico de ligandos melatoninérgicos antagonistas.

Conclusiones

Se generaron las hipótesis farmacofóricas melatoninérgicas agonista y antagonista y estos modelos se utilizaron como referencia en el cribado virtual de los compuestos **1a-1d**. El análisis del alineamiento geométrico de **1a-1d** mostró que el mejor ajuste ocurre con el modelo de farmacóforo antagonista de ocho puntos, en gran parte porque la entidad química hidrofóba, representada por el grupo bencilo, no tiene ningún componente comparable con el modelo agonista. Los compuestos **1c** y **1d** mostraron un mejor alineamiento con el modelo antagonista que sus homólogos inferiores **1a** y **1b**. El análisis conformacional en fase gas predice que el enlace intramolecular puente de hidrógeno es un factor esencial en la determinación de la estabilidad conformacional de **1a-1d**. Estos resultados difieren de los obtenidos en fase acuosa, donde los conformeros de mínima energía muestran cambios conformacionales significativos que no permiten la formación de enlaces puente de hidrógeno intramoleculares. Cabe resaltar que la alineación de los conformeros optimizados en fase acuosa sobre el modelo antagonista mostró el mejor ajuste.

Bibliografía

- [1] Zlotos D. P., Jockers R., Cecon E., Rivara S., Witt-Enderby P. A., MT1 and MT2 melatonin receptors: ligands, models, oligomers, and therapeutic potential, *J. Med. Chem.* (2014), 24, 3161-3185.
- [2] Garratt P. J., Travard S., Vonhoff S., Mapping the Melatonin Receptor. 4. Comparison of the Binding Affinities of a Series of Substituted Phenylalkyl Amides, *J. Med. Chem.* (1996), 39, 1797-1805.
- [3] Carocci A., Catalano A., Angelo-Lovece A., Lentini G., Duranti A., Lucini V., Marilou Pannacci M., Scaglione F., Franchini C., Design, synthesis, and pharmacological effects of structurally simple ligands for MT1 and MT2 melatonin receptors, *Bioorg. Med. Chem.* (2010), 18, 6496-6511.

NANOENCAPSULACIÓN DE CASIOPEÍNA® III-IA EN UN SISTEMA NIOSOMAL Y ESTUDIO DE SU LIBERACIÓN *IN VITRO*

Aguilar-Jiménez, Zenayda^a; Bernad-Bernad, María Josefa^a; Ruiz-Azuara, Lena^a.

^a Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México. Circuito exterior S/N, Ciudad Universitaria, Coyoacán, Ciudad de México. zenayda_aj@hotmail.com.

Con el objetivo de disminuir los efectos tóxicos y aumentar la biodisponibilidad del compuesto de coordinación casiopeína® IIIia [Cu(4,4'-dimetil-2,2'-bipiridina)(acetilacetonato)(H₂O)](NO₃), se llevó a cabo su nanoencapsulación mediante un sistema niosomal (sistemas vesiculares formados por tensoactivos no iónicos). Se evaluó la eficiencia de encapsulación (~80 %), tamaño de partícula (<210 nm), potencial zeta (0 mV) y se estudió su perfil de liberación (65 % liberado en 89 horas) de la casiopeína® III-ia en los niosomas.

Introducción

El cáncer es un término que designa un amplio grupo de enfermedades. Según la Organización Mundial de la Salud (OMS), se trata de un proceso de crecimiento y diseminación incontrolados de células y puede aparecer en cualquier parte del organismo³. El tratamiento del cáncer se da generalmente por medio de cirugía, radioterapia y/o quimioterapia; éste último referido al uso de medicamentos para destruir las células cancerosas¹. Existen diversos fármacos en el mercado para el tratamiento de esta enfermedad, sin embargo, éstos pueden causar algunos efectos adversos como son náuseas, pérdida de cabello, falta de apetito, así como resistencia a múltiples fármacos. Es por lo anterior que se busca la formación de nuevos compuestos para el tratamiento del cáncer. En este sentido, se han buscado alternativas usando metales esenciales, como es el caso de las casiopeínas®, que son compuestos de coordinación con cobre como centro metálico, sintetizados por el grupo de investigación de la Dra. Lena Ruiz Azuara; las cuales han mostrado actividad citostática, citotóxica y antineoplásica². Sin embargo, es importante incrementar su biodisponibilidad *in vivo* (modelos animales) por lo que se ha propuesto la nanoencapsulación de casiopeína® IIIia {[Cu(4,4'-dimetil-2,2'-bipiridina)(acetilacetonato)(H₂O)](NO₃)} mediante un sistema nanoacarreador (niosomas).

Estrategia experimental

Se realizó la formación de los niosomas, por medio de dos métodos: Formación de la película delgada y método de inyección del éter. En ambos casos se utilizó Span60 como tensoactivo y colesterol como aditivo (relación molar 1:1). Se varió la concentración de la mezcla Span60/colesterol (S/C) para conocer la influencia de la concentración S/C en el tamaño de partícula. Los sistemas obtenidos fueron caracterizados mediante dispersión dinámica de luz (DLS, por sus siglas en inglés), que fue tomado como parámetro principal para seleccionar el método de formación del sistema niosomal, así como la concentración de la mezcla S/C a utilizar para la nanoencapsulación de la casiopeína® IIIia. Los sistemas obtenidos con y sin fármaco fueron caracterizados mediante dispersión dinámica de luz (n=3), potencial zeta (n=3), microscopía electrónica de transmisión, eficiencia de encapsulación (%) (n=3), espectroscopia de infrarrojo y UV-visible y perfil de liberación del compuesto.

Resultados y discusiones

Los sistemas niosomales presentados en este trabajo se formaron por el método de hidratación de la película delgada (MHPD) y por el método de inyección del éter (IE), en el primero caso se sonicó durante 60 minutos. En la figura 1a, se reporta el tamaño de partícula obtenido con el MHDP, donde las concentraciones utilizadas de S/C fueron de 0.2 y 20 mM; se observa que cuando se usó 20 mM se obtuvieron tres poblaciones, mientras que cuando se utilizó una concentración más baja (0.2 mM) se obtuvieron dos poblaciones. Este mismo comportamiento se observó con el método de inyección del éter (figura 1b), cuando se tuvo una mayor concentración de S/C (2 mM) se obtuvieron tres poblaciones de tamaño de partícula, mientras que con 0.2 mM se observaron dos. Se cree que este comportamiento se debe a que cuando se tiene un mayor número de monómeros de Span60 en dispersión acuosa, éstos tienden a coalescer ocasionando precipitación y posible formación de vesículas multilamelares.

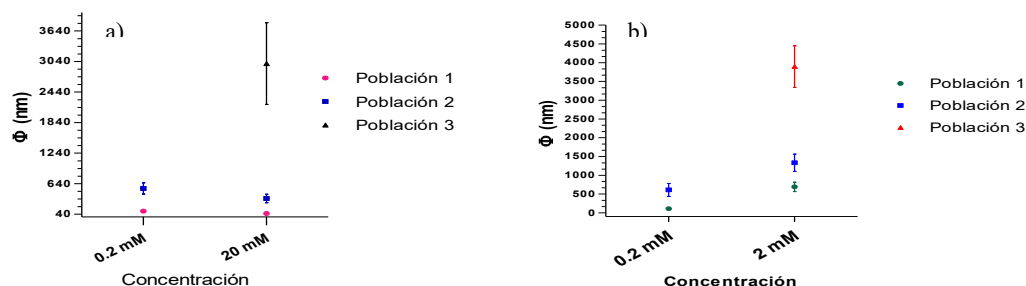


Figura 1. Tamaño de partícula obtenido con a) método de la película delgada con dos diferentes concentraciones de S/C (0.2 y 20 mM) y b) método de inyección del éter con dos diferentes concentraciones (0.2 y 2 mM).

En el cuadro 1, se presenta una comparación del tamaño de partícula obtenido por ambos métodos fijando la concentración de la mezcla S/C a 0.2 mM. Para ambos métodos en las dos poblaciones se obtienen tamaños de partículas semejante. Sin embargo en el MHPD las muestras fueron sonicadas, en este sentido se ha visto que el sonicado causa una mayor polidispersidad y un difícil escalamiento industrial. Con base en lo anterior, se decidió trabajar con el método de inyección del éter.

Cuadro 1. Comparación del tamaño de partícula obtenido por ambos métodos para una concentración de S/C de 0.2 mM.

Método	$\Phi \pm DE$ (nm)	porcentaje en número
Hidratación de la película delgada	101± 22	99.5
	545±110	0.5
Inyección del éter	108±30	99
	610±170	1

Se evaluó la eficiencia de encapsulación (EE) variando la concentración de S/C de 0.1 a 0.5 mM, y usando una concentración fija de CasIII-ia de 9×10^{-5} M, con el objeto de observar la influencia de la concentración S/C en la EE. En la figura 2a, se observa que se obtuvieron encapsulaciones de hasta un 80 %, se realizó un ANOVA de un factor, y se encontró que no existía diferencia significativa entre las concentraciones evaluadas, por lo que ésta no influye en la eficiencia de encapsulación de la CasIII-ia. Se escogió 0.4 mM debido que fue donde se observó un menor error estándar, una vez obtenidos estos resultados, se varió la concentración del soluto (CasIII-ia) para conocer la influencia de éste en la EE. Se tomó 0.4 mM de concentración de S/C y la concentración del soluto se varió desde 9×10^{-5} hasta 7×10^{-4} M. Se observó que conforme incrementaba la concentración de la casIII-ia, la eficiencia de encapsulación disminuía, el análisis ANOVA de un factor indicó que la concentración del soluto si influye en la eficiencia de encapsulación. Dados los resultados se escogió 9×10^{-5} M como concentración fija para el compuesto.

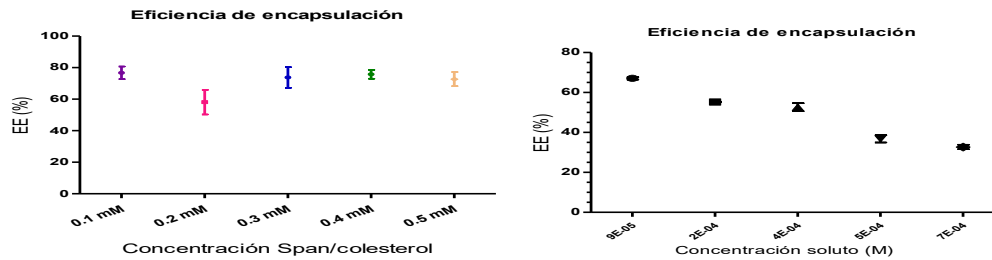


Figura 2. Eficiencia de encapsulación con a) diferentes concentraciones S/C y b) con diferente concentración de CasIII-ia.

Se midió el tamaño de partícula y potencial zeta para el sistema niosomal con una concentración de C/S de 0.4 mM y una concentración del soluto de 9×10^{-5} M. En el cuadro 2 se presentan los valores obtenidos para estas mediciones con y sin casiopeína III-ia.

Cuadro 2. Tamaño de partícula y potencial zeta para los sistemas niosomales con y sin casiopeína III-ia.

Tamaño de partícula $\Phi \pm SD$ (nm)		Potencial zeta (mV)	
Con CasIII-ia	Sin CasIII-ia	Con CasIII-ia	Sin CasIII-ia
208 \pm 2	27 \pm 15	0 \pm 0	0 \pm 0

Cuando el sistema niosomal no contiene casiopeína se obtuvo un tamaño de partícula de 27 \pm 15 nm, sin embargo, cuando el compuesto es agregado a la formulación se observa un incremento en el tamaño de partícula. Para el potencial zeta, se obtuvo para ambos casos, 0 mV. En la figura 3, se presentan las micrografías obtenidas mediante microscopía electrónica de transmisión (TEM, por sus siglas en inglés) para: a), b) niosomas sin fármaco, c) niosomas con fármaco.



Figura 3. a, b) Microscopía electrónica de transmisión para niosomas sin fármaco c) con fármaco.

En la figura 4a, se observa las interacciones d-d del cobre de la casIII-ia, sin S/C (línea negra) y con S/C (línea roja). No se observa un cambio en la longitud de onda máxima de absorción, por lo que se propone no ocurre un cambio en la estructura de la CasIII-ia. En la figura 4b se observa el espectro de absorción en la región ultravioleta, donde se encuentran las transferencias de carga $\pi \rightarrow \pi^*$. No existe un desplazamiento

en la longitud de onda máxima de absorción, cuando la casiopéina se encuentra con el sistema coloidal, por lo que se propone no existe una coordinación del niosoma con el compuesto, aunque se propone, podrían estarse formando interacciones débiles con la membrana niosomal. Esto dado el perfil de liberación obtenido de la CasIII-ia (figura 5), donde se obtuvo una liberación de hasta el 70 % en 3.2 días, mientras que para el fármaco libre se observó una difusión de 10 horas.

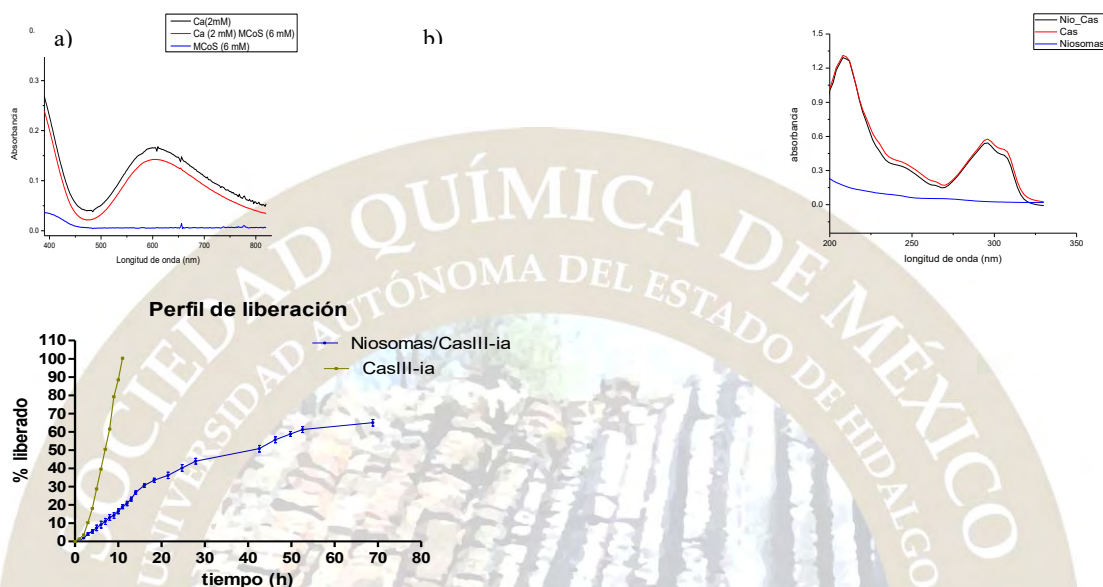


Figura 4. Evaluación de la interacción de CasIII-ia con la mezcla C/S en la región a) visible y b) ultravioleta.

Figura 5. Perfil de liberación de la CasIII-ia y Cas/Niosoma.

Conclusiones

Se comparó la formación de los niosomas mediante dos métodos, donde se escogió el método de inyección del éter dado el proceso de formación del sistema niosomal.

Se obtuvo un sistema niosomal cargado con casiopéina III-ia, que fue observado mediante TEM con una población de partículas por debajo de 210 nm, según estudios de DLS.

Se obtuvieron altos porcentajes de encapsulación y se evaluó el perfil de liberación, comprobando una liberación modificada para el sistema.

Referencias

- ¹ACS. (06 de Diciembre de 2012). American Cancer Society . Recuperado el 05 de Mayo de 2016, de <http://www.cancer.org/espanol/servicios/comohablar sobrecancer/fragmentado/cuando-alguien-en-su-trabajo-tiene-cancer-questions-and-answers-about-cancer-treatment>
- ²Jarquín, J. A. (2002). Farmacocinética de casiopéina III-I. Estudio preclínico en conejos. Ciudad de México: UNAM.
- ³OMS. (Febrero de 2014). Organización Mundial de la Salud. Recuperado el 05 de Mayo de 2016, de <http://www.who.int/mediacentre/factsheets/fs297/es/>

DISEÑO Y SÍNTESIS DE NUEVOS HETEROCOMPUESTOS CON POTENCIAL ACTIVIDAD BIOLÓGICA

Eliezer Chuc Meza,¹ Blanca Estela García Pérez,¹ José Antonio Serrato Pérez, **Rogelio Jiménez Juárez¹**

¹Departamentos: Fisiología, Microbiología y Química Orgánica de la Escuela Nacional de Ciencias Biológicas del Instituto Politécnico Nacional. ²Departamento de Bioquímica de la Unidad de Investigación del Instituto Nacional de Enfermedades Respiratorias. rogeliojj@gmail.com

La humanidad está muy preocupada por la fuerte incidencia de enfermedades como la tuberculosis, declarada primer enfermedad infecciosa en el mundo en 2015, desórdenes de sistema nervioso central, como la ansiedad y la depresión, que afectan 30 % de la población mundial y 20 % en nuestro país, el cáncer, que en 2012 la OMS comunicó ocho millones de muertes y catorce millones de nuevos casos en 2014 y se espera que en los próximos veinte años haya un incremento del 70 %. El participación presentará la contribución de nuestro grupo de trabajo.

Informes de la Organización Mundial de Salud (OMS) manifiestan la alta incidencia de enfermedades como: la tuberculosis, el cáncer y las relacionadas con desórdenes de sistema nervioso central como la ansiedad y la depresión.

Así, la Organización Mundial de Salud (OMS),¹ declaró en 2015 a la tuberculosis como la primer enfermedad infecciosa en el mundo, antes del sida. Causa aproximadamente dos millones de muertes anuales, ocho millones de nuevos casos se detectaron en 2014 y se estima que un tercio de la población del mundo se encuentra infectada con esta enfermedad. México, según el informe de la Organización Panamericana de la Salud (OPS) de 2012,² contribuyó con 19,857 pacientes, de un total de 218 mil enfermos de tuberculosis en América Latina, que lo ubica en el tercer lugar, después de Brasil y Perú.

Aunado, a la mala prescripción de medicamentos, el escaso seguimiento de los tratamientos y al abandono de los mismos por parte de los pacientes, ha dado lugar a la aparición de cepas multidroresistentes (MDR-*Mtb*) y extremadamente resistentes EXDR-*Mtb* de *Micobacterium tuberculosis* que, dificultan un tratamiento efectivo.

De forma similar, se ha estimado que 16.6 % de la población mundial padece algún trastorno de ansiedad.³ En México la encuesta de epidemiología psiquiátrica revela que 14.3 % de los habitantes son pacientes con ansiedad y/o depresión.⁴ La quimioterapia actual para el tratamiento de la ansiedad y la depresión solo adormece al paciente, lejos de ser un tratamiento curativo.

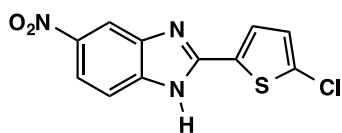
A su vez, la OMS informó en 2012⁵ que ocho millones de muertes estuvieron relacionadas con algún tipo de cáncer y que catorce millones de nuevos casos fueron registrados en 2014. Así mismo se espera que haya un incremento del 70 % de pacientes en los próximos veinte años. En México, según el Instituto Nacional de Estadística y Geografía,⁶ cada año se suman más de 128,000 casos. La tasa de mortalidad por cáncer es de 65 por cada 100,000 habitantes.

Los tratamientos actuales son poco eficientes y específicos y traen consigo muchos efectos secundarios para los pacientes, mientras que la quimioterapia que cura, resulta muy cara y poco accesible para la gran mayoría de los enfermos.

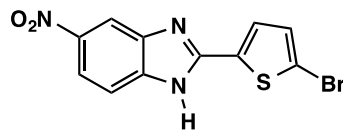
Por lo anteriormente dicho, existe la urgente necesidad de diseñar y sintetizar nuevos compuestos con similar o mayor actividad biológica y con menores efectos secundarios y más selectivo, para que los pacientes tengan mejor calidad de vida en sus tratamientos. Con el propósito de contribuir al conocimiento en las áreas antes mencionadas, se trabajaron proyectos multidisciplinarios y se obtuvieron los resultados que a continuación se describen.

Tuberculosis

La bacteria *Micobacterium tuberculosis* tiene una pared celular multicapa y lipofílica que dificulta la penetración de los medicamentos. Además, tiene carácter negativo y se espera que pudiera interaccionar con entes positivos. Con el propósito de dirigir los nuevos principio sintetizados hacia pared celular, se sintetizaron los bencimidazoles electrodeficientes que posiblemente pudieran reconocer a la pared celular y perturben su formación y se evaluó su actividad antimicobacteriana.



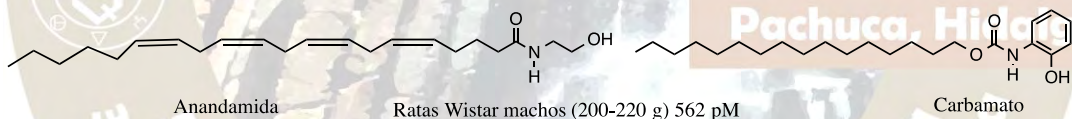
MIC: 6.25 $\mu\text{g/mL}$ (22.4 nM)



MIC: 3.125 $\mu\text{g/mL}$ (11.2 nM)

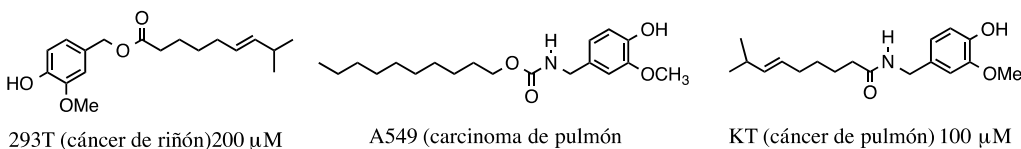
Ansiedad

La quimioterapia actual que se prescribe a los paciente con ansiedad y depresión están vinculados a los sistemas GABAérgicos como las benzodiazepinas, azpironas, entre otros. Sin embargo, poca atención se ha puesto al sistema endocanabinoide (receptores CB1 y CB2) y el papel que puede jugar para modular conductas que son consecuencia de transtornos del sistema nervioso central. El neurotransmisor anandamida regula variados señaladores. Unos de ellos son los que regulan nuestras emociones como la ansiedad y la depresión. La anandamida es la 2-hidroxiethylamida del ácido araquidónico. Nuestro laboratorio sintetizó una estructura análoga a anandamida, *O*-hexadecil,*N'*-(2-hidroxifenil)carbamato, considerando que al tener el carbamato un grupo "aminohidroxietyl" mas rígido y una cadena alifática larga, pudiera tener mayor número de interacciones no covalentes y mejor actividad ansiolítica. Los resultados obtenidos confirmaron nuestra hipótesis, ya que el nuevo compuesto mostró actividad muy similar a la anandamida. Sin embargo, aún no sabemos si el carbamato es un agonista directo o indirecto a la anandamida.



Cáncer

La capsaicina,⁷ metabolito responsable del sabor picante de los chiles, se ha descrito que tiene actividad citotóxica en la línea celular KB de cáncer de pulmón. Así mismo se ha informado que el capsiato,⁸ éster de la capsaicina, muestra actividad citotóxica en la línea celular 293T de riñón embrionario humano. Basados en la información descrita en la literatura, se diseñó y sintetizó una nueva estructura análoga a capsaicina, *O*-decil,*N'*-(4-hidroxi-3-metoxifenil)metilcarbamato y se determinó su actividad citotóxica contra la línea celular A549 de carcinoma de pulmón humano. Los resultados obtenidos mostraron que el análogo produjo a 250 μM arresto celular en la fase 1 del ciclo celular, apoptosis y desintegración celular, significativamente mayor a la exhibida por capsaicina, a la misma concentración.



La contribución mostrará los resultados obtenidos por nuestro grupo multidisciplinario de investigación sobre el diseño y síntesis de nuevas estructuras orgánicas, así como los resultados sobre la evaluación de la actividad biológica obtenidos de los mismos.

Agradecimientos

Los autores agradecen al Instituto Politécnico Nacional por el apoyo económico recibido SIP 20140283, 20150299 y al Dr. Daniel Arrieta Báez del CNMN del mismo instituto por su apoyo en espectrometría de alta resolución.

Referencias

- 1 WHO (2015). *Global Tuberculosis Report*. Francia: WHO Press. <http://www.who.int/mediacentre/factsheets/fs104/en/>
- 2 OPS (2012). Misión de Evaluación Externa del Programa de Control de Tuberculosis: OPS México.
- 3 The WHO World Mental health Survey Consortium. Prevalence, severity and unmet need for treatment of mental disorders in the world mental health surveys; *JAMA*, **2004**, *291*(21), 2581-2590.
- 4 Medina-Mora M-E, Borges G, Lara C, Benjet C, Blanco J, Fleiz C, Villatoro J, Rojas E, Zambrano J, Casanova L, Aguilar-Gaxiola S; Prevalence of mental disorders and use of services: Results from the Mexican National Survey of Psychiatric Epidemiology; *Salud Mental* **2003**, *26*(4), 1-16.
- 5 Farley J., Soerjomataram I., Ervik M., Dikshit R., Eser S., Mathers C., Rebelo M., Parkin D.M., Forman D., Bray F. GLOBOCAN 2012 v1.0, Cancer Incidence and Mortality Worldwide: IARC CancerBase No. 11 [internet]. Lyon, France: International Agency for Research on Cancer; 2013.
- 6 Instituto Nacional de Estadística y Geografía (INEGI). Estadísticas de mortalidad 2012. <http://www3.inegi.org.mx/sistemas/biinegi/?e=15&m=0&ind=3106022001>.
- 7 Chian-Han Lin.; et al. Capsaicin induces cell cycle arrest and apoptosis in human KB cancer cells. *BMC Complementary and Alternative Medicine*. 2013.
- 8 Macho, A.; Lucena C.; et. al. Non-pungent capsaicinoides from sweet pepper Synthesis and evaluation of the chemopreventive and anticancer potential. *Eur J Nutr*. 2002 *42*: 2-9 doi 10.1007/s00394-003-0394-6.

Pachuca, Hidalgo

51° Congreso Mexicano de Química
35° Congreso Nacional de Educación Química

LIGANDO MULTICOMPONENTE EN LA REGULACIÓN DE LA PROLIFERACIÓN CELULAR.

José Guadalupe Trujillo Ferrara¹, Erik Andrade Jorge¹.

¹Departamento de Bioquímica, Sección de Estudios de Posgrado e Investigación, Escuela Superior de Medicina, Instituto Politécnico Nacional, Plan de San Luis y Díaz Mirón, México D. F. CP 11340, México
e-mail: jtrujillo@ipn.mx

Resumen:

El cáncer es un proceso de crecimiento y diseminación incontrolados de células, la terapéutica actual es dar diversos medicamentos con la finalidad de atacar distintos blancos farmacológicos, por lo tanto, en este trabajo se propone generar un compuesto multi-target que sea capaz de interactuar con dichos blancos, los resultados muestran que estamos en presencia de un compuesto bi-target con capacidad de disminuir la viabilidad celular, mientras que las maleimidias lo hacen por disminución de tioles. Finalmente el ligando tri-target: Mal-lisina es capaz interactuar con los tres blancos terapéuticos.

Introducción:

La regulación epigenética tiene lugar por cambios producidos en el DNA y/o histonas sin cambios en la secuencia genética de las bases púricas y pirimídicas. Estas modificaciones incluyen metilaciones del DNA y modificaciones covalentes (acetilación, biotilación, fosforilación, etc.) de residuos específicos en las regiones N-terminal de las histonas. La acetilación de la histona representa una de las modificaciones que han sido más estudiadas y depende de las actividades opuestas pero complementarias de dos enzimas: la histona acetil transferasa (HAT) e histona desacetilasa (HDAC)^{1,2,3,4}, por otro lado, otro cambio epigenético está asociado a la actividad aumentada de ornitina descarboxilasa (ODC) produciendo poliaminas a alta velocidad y concentración.⁵⁻⁷ El DNA se caracteriza por tener una carga negativa que puede interactuar con las histonas y poliaminas con carga positiva. En dichas condiciones, el DNA tiende a estar en su conformación de superenrollamiento, sin embargo, si cambiamos las cargas positivas del medio que rodea al DNA, podemos hacer que el DNA se extienda y de esta manera se module el encendido y apagado de genes y regular la proliferación celular. Como medida de protección al estrés las células normalmente aumentan los agentes reductores, entre estos agentes el glutatión es el más abundante. Así mismo, los bajos niveles de este tripéptido se asocian con la muerte celular programada (apoptosis). Una de las causas por la cual los niveles de glutatión reducido disminuye en la célula, es por la presencia de agentes oxidantes como cumarinas, ciclohexanona, acroleína, entre otros. Este mecanismo de muerte celular (apoptosis) puede ser aprovechado en células de cáncer, en donde se ha visto una elevada presencia de grupos tioles (glutatión y N-acetilcisteína) que protegen a dichas células del estrés por radiación, radicales libres, quimioterapia, etc. haciendo más difícil el combate contra el cáncer. Una estrategia para disminuir los niveles de glutatión es utilizar compuestos α,β -insaturados, con la finalidad de llevar a cabo una reacción selectiva 1,4-tipo Michael y de esta manera disminuir los niveles de glutatión.⁸ El objetivo de esta contribución fue diseñar una molécula de direccionamiento multitarget que pueda inhibir tanto la ornitina descarboxilasa (ODC), la histona desacetilasa (HDAC) así como disminuir los niveles de glutatión. Con esta intención desarrollamos dos moléculas que sirven para un triple propósito, es decir tienen la capacidad de inhibir la ODC y la HDAC, además estas moléculas tienen un componente maleamida con el fin de inducir apoptosis por disminución de los niveles de glutatión, por lo que posee tres acciones asociadas a una sola molécula, dichas moléculas son derivadas de ornitina o lisina.

Resultados:

Se obtuvo la geometría de mínima energía de los ligandos propuestos utilizando el método AM1, con esta geometría se realizó el acercamiento molecular con la HDAC y ODC, los ligandos elegidos como inhibidores duales fueron las moléculas Cl-A-ornitina y Cl-A-lisina, las cuales se sintetizaron y se probaron en un modelo *in vitro*.

Las principales interacciones de Cl-A-ornitina y ODC son las siguientes: 3 enlaces por puente de hidrógeno: SER160:H--O:CAO a 2.70 Å, Thr157:H--O:CAO a 3.50 Å, SER200:H--O:CAO a 3.00 Å; dos

interacciones hidrofóbicas: Val198:C---C:CAO a 2.60 Å, PLP:C---C:CAO a 3.55 Å. Las interacciones de Cl-A-ornitina y HDAC8 son las siguientes: dos enlaces por puente de hidrógeno: Glu347:O---H:CAO a 2.02 Å, Ser329:O---H:CAO a 2.09 Å; cuatro interacciones hidrofóbicas: Leu346:C---C:CAO a 4.27 Å, Leu327:C---C:CAO a 4.61 Å, Tyr317:C---C:CAO a 3.83 Å, Pro281:C---C:CAO a 3.55 Å. Las interacciones para la molécula Cl-A-lisina y OCD son las siguientes: 3 enlaces por puente de hidrógeno: Arg277:H---O:CAL a 2.40 Å, Arg154:H---O:CAL a 2.80 Å; una interacción hidrofóbica: PLP69:C---C:CAO a 2.30 Å. Las interacciones de Cl-A-lisina y HDAC8 son las siguientes: 3 enlaces por puente de hidrógeno: Tyr306:H---O:CAL a 1.60 Å, His180:H---O:CAL a 2.08 Å, His142:H---O:CAL a 1.85 Å; tres interacciones hidrofóbicas: Phe152:C---C:CAL a 3.61 Å, Trp141:C---C:CAL a 4.31 Å, Phe208:C---C:CAL a 3.69 Å; un enlace coordinado: Zn400:Zn---O:CAL a 2.06 Å. Dichas interacciones descritas anteriormente están reportadas como importantes en el reconocimiento ligando enzima.

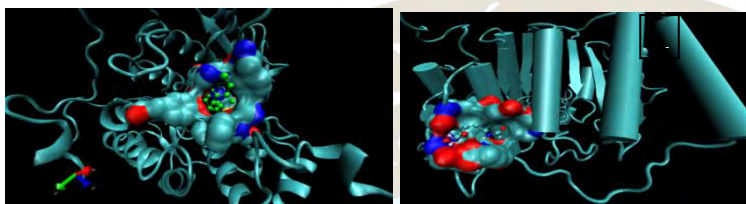


Figura 1: (A) complejo molecular entre Cl-A-lisina y ODC, ΔG -6.23 Kcal/mol; (B) complejo molecular entre Cl-A-ornitina y ODC, ΔG -6.00 Kcal/mol.

Adicionalmente al estudio de Docking se incorporó un análisis de las propiedades moleculares, el cual se llevó a cabo con los servidores en línea Molinspiration y OSIRIS Property Explorer, los parámetros evaluados se basan en las reglas de cinco de Lipinski, además se evaluaron los aspectos de mutagénesis, teratogénesis, irritabilidad y efectos sobre la reproducción. Los datos se muestran en la **tabla 1** y se puede observar que los parámetros fisicoquímicos cumplen las reglas de Lipinski.

Tabla 1. Propiedades y puntuaciones de los ligandos calculadas por Molinspiration y OSIRIS Property Explorer basadas en las reglas de Lipinski

Ligando	Log P	LogS	PSA	MM (g/mol)	nO	nOHN	nrotb	M	T	I	E
	<5	(-5 a 1)	<120	<500	<10	<5	10	<1=No	0=Si		
Cl-A-ORNITHINE	-2.77	-1.11	96.86	208.64	5	4	6	0	0	1	0
Cl-A-LISINE	-2.31	-1.38	96.72	222.67	5	4	7	0	0	1	0

Se llevó a cabo la evaluación *in vitro* de los compuestos Cl-A-lisina y Cl-A-ornitina por el método de MTT:

- En el ensayo de citotoxicidad sobre células del linfoma L5178-Y a 24 y 48 h para el compuesto Cl-A-ornitina se obtuvo diferencia significativa en las concentraciones 1×10^{-3} a 1×10^{-5} M respecto del control a 24 y 48 h.
- En la determinación de la actividad específica de ODC en tumor sólido se demostró que hay una inhibición de esta enzima estadísticamente significativa respecto del control a una concentración de 50 y 10 μ M.

Dos compuestos sintetizados, ácido 3-(2,5-dioxo-2,5-dihidro-1H-pirrol-1-il) benzoico (1f) y ácido 3,5-bis(2,5-dioxo-2,5-dihidro-1H-pirrol-1-il) benzoico (1h), se pusieron a prueba en modelos *in vitro* para evaluar su capacidad de reacción con tioles y su actividad en las células del linfoma L5178-Y y otros 4 modelos.

Las reacciones *in vitro* mostraron una reacción selectiva 1,4 tipo Michael entre los tioles y las aril maleimidadas, no así para grupos amino y alcohol. En cultivos de los 5 modelos de células transformadas, los compuestos indujeron una disminución de la viabilidad celular y un efecto apoptótico que va de 59 a 80% en los diferentes modelos celulares a las 48 h. El modelo experimental *ex vivo* mostró una reducción importante de los niveles de tioles en las células tratadas con los compuestos a una concentración de 5 mg/kg. La disminución de la viabilidad celular y el aumento de la apoptosis se confirmaron por citometría de flujo y fragmentación del DNA. Se sugiere que el aumento en la apoptosis en las células tratadas se produjo al menos en parte, por una disminución en los niveles de glutatión y un aumento en la concentración de los radicales libres. Los bajos niveles de glutatión parecen hacer que las células cancerosas sean más susceptible a la muerte por apoptosis y ciertamente deberían hacerlos más vulnerables a la respuesta inmune o a tratamientos menos agresivos que la quimioterapia usada hasta ahora.

Basados en los resultados obtenidos con las moléculas bi-target y las maleimidadas se generó dos compuestos tri-target derivados de lisina y ornitina (**figura 2**), posteriormente se llevo a cabo el ensayo del ligando Mal-lisina (tri-target) *in vitro* sobre células MCF-7 observándose una disminución importante en la viabilidad celular. Dichos resultados muestran que la combinación de maleamida (glutatión) más lisina (ODC y HDAC) genera una molécula tri-target con un efecto más potente que sus precursores.

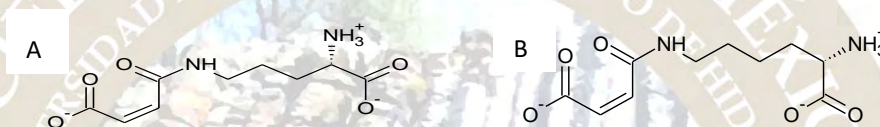


Figura 2: (A) Mal-ornitina; (B) Mal-lisina.

Materiales y métodos:

Modelado molecular: Para generar la conformación molecular energéticamente más estable se utilizaron los paquetes computacionales GaussView 5 donde se desarrollaron los diseños de las moléculas y Gaussian 09 para la optimización geométrica de las mismas. El método que se utilizó para la optimización de las moléculas en esta parte del trabajo es AM1 **Docking:** Antes de iniciar el acoplamiento, se debe contar con la estructura de la proteína de interés (HDAC y ODC). Posteriormente con el programa AutoDockTools 1.4.5 se establecieron las condiciones en el cual los ligandos y el receptor interactuaron. La visualización de estas interacciones moleculares se realizó con el programa Visual Molecular Dynamics 1.8.6.

Propiedades moleculares: La determinación de las propiedades moleculares se llevaron a cabo con los servidores en línea Molinspiration y OSIRIS Property Explorer. **Experimentos *in vitro*:** Los experimentos fueron llevados a cabo con células L5178-Y implantadas a ratones de la cepa Balb/C y otras líneas celulares, en todos los casos se usaron los blancos correspondientes.

Conclusiones:

Los estudios de acoplamiento molecular muestran claramente que los compuestos Cl-A-ornitina y Cl-A-lisina reconocen a la HDAC por el lado de cloroacetilo y a la ODC por el lado del carboxilato. Así mismo, los resultados *in vitro* muestran una inhibición de la proliferación celular a bajas concentraciones, por otra parte los compuestos α,β -insaturados muestran una disminución de la viabilidad celular por disminución en los niveles de glutatión. La contribución principal de este trabajo resulta en la generación de una molécula tri-target con la capacidad de interactuar con estas tres dianas terapéuticas (HDAC, ODC, Glutatión), lo cual es un gran beneficio en la terapéutica actual, en donde se utilizan diversos fármacos para cada blanco terapéutico.

Bibliografía:

1. IARC monographs on the evaluation of carcinogenic risks to humans. Volume 89: smokeless tobacco and some tobacco-specific nitrosamines. Lyon: IARC Press (in press).
2. Winn, DM, Blot, WJ, Shy, CM et al. Snuff dipping and oral cancer among women in the southern United States. NEnglJMed. 1981; 304: 745-749

3. Laird PW. Cancer epigenetics. *Hum Mol Genet* 2005; 14:65-76.
4. Jones PA, Baylin SB. The fundamental role of epigenetic events in cancer. *Nat Rev Genet* 2002; 3:415-28.
5. Guarente L. Sirtuins in Aging and Disease. *Cold Spring Harb Symp Quant Biol* 2007. 72: 483-488
6. Nakagawa M, et al. Expression profile of class I histone deacetylases in human cancer tissues. *Oncol Rep.* 2007; 18:769-774.
7. Chihiro Shinji, et al. Design and synthesis of phthalimide-type histone deacetylase inhibitors. *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters.* 2005; 15: 4427-4431
8. Andrade J. E. et al. Aryl maleimides as apoptosis inducers on L5178-Y murine leukemia cells (*in silico*, *in vitro* and *ex vivo* study). *Anticancer Agents Med Chem.* 2016; 16.



INTERACCIONES FARMACOLÓGICAS ENTRE COMPUESTOS DE COBRE Y CISPLATINO EN LA LÍNEA TUMORAL HELA

Silvia Graciela Dávila-Manzanilla, Lena Ruiz Azuara

Departamento de Química Inorgánica y Nuclear, Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México, Av. Universidad 3000, Coyoacán, Cd. de México, 04510

Resumen:

Se evaluaron las interacciones farmacológicas *in vitro* existentes entre un compuesto de cobre(II), conocido como CasIII-ia, en combinación con seis compuestos análogos y con Cisplatino en la línea tumoral HeLa. Debido a que la toxicidad de los compuestos con centro metálico de cobre es inherente a su actividad, se propone que la combinación de los compuestos más activos con CasIII-ia permita disminuir las concentraciones requeridas con respecto a aquellas concentraciones de los compuestos individuales (Efecto superaditivo). Es por lo anterior que se realizó un análisis isoblográfico que permita establecer las concentraciones de dos compuestos que presenten efectos superaditivos al combinarse con CasIII-ia.

Introducción

De acuerdo con la Organización Mundial de la Salud, en el 2015, aproximadamente murieron a causa de cáncer. [1] En México en el año de 2014, esta enfermedad fue responsable de 72 mil muertes, siendo próstata y pulmón, las más representativas para hombres y cérvico-uterino y mama para mujeres. [2]

Por otro lado, las Casiopeínas son una familia de compuestos con centro metálico de cobre(II) con fórmulas generales: $[Cu(N-N)(O-O)]NO_3$ y $[Cu(N-N)(N-O)]NO_3$, donde N-N pueden ser fenantrolinas o biperidinas sustituidas, O-O puede ser acetilacetato o salicilaldehído y N-O pueden ser α -L-aminoácidos o α -L-péptidos [3,4]. Estos compuestos han sido evaluados en diversas líneas tumorales, incluyendo de células tumorales de adenocarcinomas cérvico-uterino, mama, colorrectal [5], neuroblastoma [6] y meduloblastoma [7], así como en ensayos anti-*Trypanosoma cruzi* [8], encontrándose toxicidad diferencial entre los análogos [5,9,10]. Actualmente, el compuesto conocido como Casiopeína III-ia (CasIII-ia, Figura 1) está iniciando el proceso para ser evaluado en Fase Clínica 1; lo anterior debido a su disminuida citotoxicidad, con respecto al de los análogos con fenantrolinas [5] y es una de las moléculas más estudiadas del grupo. Adicionalmente, se han realizado estudios entre estos compuestos con fármacos antituberculosos, en los cuales se demostró la presencia de sinergia para algunas combinaciones [11]. Finalmente, se ha encontrado que la exposición a ADN plasmídico a combinaciones de tres de estos compuestos con Distmicina A, un intercalante del surco menor en el ADN, produce un incremento en la actividad nucleasa de las Casiopeínas® [8].

La terapia combinatoria se emplea para el tratamiento de diversas enfermedades, siendo particularmente importante para el tratamiento del cáncer, en el cual, es común que los pacientes reciban más de un medicamento para favorecer su prognosis [12], sin embargo, el riesgo de que se incremente la toxicidad debido a la administración de más de un compuesto debe considerarse [13, 14]. Entre los efectos tóxicos comunes de este tipo de medicamentos, se pueden encontrar daño renal, hepático, gastrointestinal y hematológico, por mencionar algunos [15], por lo que se sugiere emplear combinaciones de fármacos en concentraciones menores que causen efectos adversos en diferentes órganos, en contraste con el uso de concentraciones altas de un compuesto que pudiera dañar permanentemente a un solo órgano. El análisis isoblográfico es un análisis estadístico que permite evaluar el incremento o disminución de la actividad de una combinación de dos compuestos, a una dosis fija (e.g. IC_{50}) y los compara con la actividad de los compuestos administrados de manera individual [16-18]; se dice que el efecto es *superaditivo* si la actividad observada en la combinación es significativamente mejor que el efecto de los compuestos administrados individualmente, *subaditivo*, si la actividad es menor o *aditiva* si no hay diferencia entre la combinación y los compuestos. Adicionalmente, se sugiere que se consideren los mecanismos de acción de ambos compuestos, ya que el efecto de uno puede inhibir el efecto del segundo [16].

En este trabajo, se evaluaron las interacciones farmacológicas presentes entre el compuesto CasIII-ia con seis análogos más activos (Figura 2a), con el objetivo de incrementar la actividad del primero y disminuir la toxicidad del segundo; así como con el Cisplatino, un compuesto con centro metálico de platino capaz de formar enlaces covalentes con el ADN [19] (Figura 2b), empleando la estrategia del uso de un compuesto con mecanismo de acción diferente.

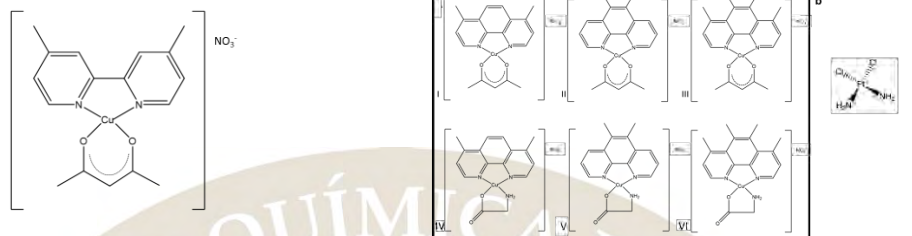


Figura 1. CasIII-ia. [Cu(4,4'-dimethyl-2,2'-bipyridine)(acetylacetonato)]NO₃

Figura 2. Compuestos empleados en combinación con CasIII-ia. a) CasIII-Ea. (I), CasIII-La (II), CasIII-Ma (III) CasII-gly (IV), CasVI-gly, CasVIII-gly (VI) y b) Cisplatino (CisPt).

Metodología

Para establecer las interacciones farmacológicas presentes en las combinaciones de compuestos, se determinaron la concentración inhibitoria media de cada compuesto en la línea tumoral HeLa (adenocarcinoma cérvico-uterino) a través del ensayo de inhibición de la proliferación y tinción con sulforrodamina B propuesto por Skehan. [20], las cuales se emplearon para realizar siete diluciones de los compuestos en las siguientes proporciones CasIII-ia:2° compuesto, 8:1, 4:1, 2:1, 1:1, 2:1, 4:1, 8:1. La inhibición de la proliferación se determinó para cada combinación por cuadruplicado y se interpoló el efecto en las curvas dosis-respuesta de los compuestos individuales para calcular la concentración requerida para obtener el mismo efecto. A partir de las concentraciones empleadas (a y b) y las concentraciones calculadas (A y B), se calculó el coeficiente de interacción (γ) de cada combinación, de acuerdo a la Ecuación 1. Las interacciones *subaditivas*, *superaditivas* y *aditivas* se establecieron considerando una prueba *t* de student con una $\alpha=0.05$ y la referencia de 1 (*aditividad*).

$$\gamma = \frac{a}{A} + \frac{b}{B}$$

Si $\gamma = 1$, la interacción es *aditiva*.

Si $\gamma > 1$, la interacción es *subaditiva*.

Si $\gamma < 1$, la interacción es *superaditiva*.

Resultados y Discusión

El resumen de los resultados se describe en la Tabla 1. En el caso de los análogos con fenantrolinas, se encontraron interacciones *superaditivas*, *subaditivas* y *aditivas* dependiendo de las sustituciones presentes en los anillos de la diimina, siendo las combinaciones entre CasIII-ia y los compuestos tetrametilados las combinaciones preferencialmente *superaditivas*. En el caso del Cisplatino, se observaron los tres tipos de interacción, sin embargo, la *superaditividad* se presentó cuando el Cisplatino se encontraba en mayor proporción. Los resultados sugieren que los compuestos que en combinación presentaron efectos no aditivos, podrían deberse a que los compuestos actúan por mecanismos de acción y homeostáticos independientes.

Ligante diimina	Segundo ligante: acetilacetato		Segundo ligante: glicinato	
	Compuesto	Interacciones presentes	Compuesto	Interacciones presentes
4,7-dimetil-1,10-fenantrolina	CasIII-Ea	Aditivas	CasII-gly	Aditivas Subaditivas
5,6-dimetil-1,10-fenantrolina	CasIII-La	Aditivas Subaditivas	CasVI-gly	Aditivas
3,4,7,8-dimetil-1,10-fenantrolina	CasIII-Ma	Superaditivas Aditivas	CasVIII-gly	Aditivas Superaditivas
Cisplatino	--	--	--	Aditivas Subaditivas Superaditivas

Conclusión

Las combinaciones de CasIII-ia con los compuestos tetrametilados y con el cisplatino que presentaron un incremento en la actividad con respecto al efecto de los compuestos puede ser evaluada posteriormente en ensayos *in vivo* para determinar si la disminución en la concentración de ambos, produce a su vez, un decremento en su toxicidad. Asimismo, el estudio de las combinaciones que presentaron efectos no aditivos podría a su vez dar mayor información acerca del mecanismo de acción de los compuestos de cobre(II).

Agradecimientos

SGDM agradece la beca a CONACyT. Este trabajo fue realizado gracias a los apoyos económicos de los siguientes proyectos: UNAM-PAIP 4290-19 y 5000-9047, UNAM-PAPIIT 204511, CONACYT 87806 y 179119. Los autores agradecen al Dr Mariano Vázquez por la ayuda en la discusión de los resultados y a Biol. Exp. Gonzalo Acero y Dra. Goar Gevorkian del Instituto de Investigaciones Biomédicas, UNAM y al Dr. Antonio Alvarado de la Unidad de Investigación Médica en Trombosis, Hemostasia y Aterogénesis, IMSS, por permitirnos el uso de sus laboratorios para las determinaciones de las CI_{50} .

Referencias.

- [1] Cancer Key Facts, 2015, World Health Organization, [Acceso: Mayo 25,2016] <http://www.who.int/mediacentre/news/notes/2007/np31/en/>
- [2] “Perfiles oncologicos de los países” 2014, World Health Organization [Acceso: May 08, 2015] <http://www.who.int/cancer/country-profiles/es/>.
- [3] L. Ruiz-Azuara, “Proceso para obtener nuevos compuestos mixtos de cobre con fenentraolinas metiladas y aminoacidatos para ser usados como agentes anticarcinogénicos. Tipo II S.18802,” 172248, 1993.
- [4] L. Ruiz-Azuara, “Process to obtain new mix copper aminoacidate from methylate phenantroline complexes to be used as anticancerigenic agents” 5,576,326.

- [5] Bravo-Gómez, M.E., García-Ramos, J.C., Gracia-Mora, I., and Ruiz-Azuara, L. 2009. "Antiproliferative Activity and QSAR Study of Copper(II) Mixed Chelate [Cu(N-N)(acetylacetonato)]NO₃ and [Cu(N-N)(glycinato)]NO₃ Complexes, (Casiopéinas®)" *Journal of Inorganic Biochemistry*, 103 (2): 299–309.
- [6] Gutiérrez, A.G., Vázquez-Aguirre, A., García-Ramos, J.C., Flores-Alamo, M., Hernández-Lemus, E., Ruiz-Azuara, L., et al., 2013. "Copper(II) Mixed Chelate Compounds Induce Apoptosis Through Reactive Oxygen Species in Neuroblastoma Cell Line CHP-212," *Journal of Inorganic Biochemistry*, 126 (3): 17–25.
- [7] Mejia C. and Ruiz-Azuara, L., 2008. "Casiopéinas IIgly and IIIia Induce Apoptosis in Medulloblastoma Cells," *Pathology and Oncology Research*, 14 (4): 467–472.
- [8] Becco, L., Rodríguez, A., Bravo, M.E., Prieto, M.J., Ruiz-Azuara, L., Garat, B., et al., 2012. "New Achievements on Biological Aspects of Copper Complexes Casiopéinas®: Interaction with DNA and Proteins and Anti-*Trypanosoma cruzi* Activity," *Journal of Inorganic Biochemistry*, 109: 49–56.
- [9] Bravo-Gómez, M.E., Hernández A.L., and Gracia-Mora, I., 2013. "Antineoplastic Evaluation of Two Mixed Chelate Copper Complexes (Casiopéinas(R)) in HCT-15 Xenograft Model," *Journal of the Mexican Chemical Society*, 57 (3): 205–211.
- [10] De Vizcaya-Ruiz, A., Rivero-Müller, A., L. Ruiz-Ramirez, L., Howarth, J.A. and Dobrota, M., 2003. "Hematotoxicity response in rats by the novel copper-based anticancer agent: Casiopéina II," *Toxicology*, 194 (1–2): 103–113.
- [11] Barbosa, A.R., Caleffi-Ferracioli, K. R., Leite, C. Q. F., García-Ramos, J. C., Toledano-Magaña, Y., Ruiz-Azuara, L., et al., 2015. "Potential of Casiopéinas® Copper Complexes and Antituberculosis Drug Combination against *Mycobacterium tuberculosis*," *Chemotherapy*, 16 (61): 249–255.
- [12] Al-Lazikani, B., Banerji, U., and Workman, P., 2012. "Combinatorial Drug Therapy for Cancer in the Post-genomic Era" *Nature Biotechnology*, 30 (7): 679–92.
- [13] Miles, D., von Minckwitz, G., and Seidman, A. D., 2002. "Combination Versus Sequential Single-Agent Therapy in Metastatic Breast Cancer," *Oncologist*, 7 (6): 13–9.
- [14] K.M. Stamper, D.O. Holtz, C.J. Dunton 2011. "Reducing Excessive Toxicity in Ovarian Cancer Treatment." *Future Oncology* 7(6): 789-798. Accessed May 15, 2016 http://www.medscape.com/viewarticle/745458_3.
- [15] Remesh, A., 2012. "Toxicities of Anticancer Drugs and Its Management," *International Journal of Basic and Clinical Pharmacology*, 1 (1): 2.
- [16] Tallarida, R.J., 2006. "An Overview of Drug Combination Analysis with Isobolograms" *Journal of Pharmacology and Experimental Therapeutics*, 319 (1): 1–7.
- [17] Tallarida R.J. and Raffa, R.B., 2010. "The Application of Drug Dose Equivalence in the Quantitative Analysis of Receptor Occupation and Drug Combinations" *Pharmacology and Therapeutics*, 127 (2): 165–174.
- [18] Tallarida, R.J. 2001. "Drug synergism: its detection and applications" *Journal of Pharmacology and Experimental Therapeutics*, 298 (3): 865–872.
- [19] Wang, D., Lippard, S.J., 2004 "Cellular Processing of Platinum Anticancer Drugs". *Nature reviews* 4: 307-320 [Acceso: 23-May-2016]. <http://www.nature.com/nrd/journal/v4/n4/pdf/nrd1691.pdf>.
- [20] Skehan, P., Storeng, R., Scudiero, D., Monks, A., McMahon, J., Vistica, D., et al., 1990. "New Colorimetric Cytotoxicity Assay for Anticancer-Drug Screening," *Journal of the National. Cancer Institute*, 82 (13):1107–1112.

USO Y APLICACIÓN TERAPÉUTICA DE NANODISPOSITIVOS (FÁRMACOS INTELIGENTES) PARA LA PREVENCIÓN Y REMEDIACIÓN DE ENFERMEDADES CARDIOVASCULARES.

Juan Manuel Vélez Reséndiz¹ Juan Jesús Vélez Arvízu²

¹Escuela Superior de Medicina del Instituto Politécnico Nacional, Plan de San Luis esq. Salvador Díaz Mirón, Col. Casco de Sto. Tomás, Delegación Miguel Hidalgo, CP: 11340, Ciudad de México, México. jvelezzr@ipn.mx

²Facultad de Ciencias de la UNAM.

RESUMEN: La **Nanomedicina** se define como el monitoreo, reparación, construcción y control de los procesos biológicos humanos a escala atómica y molecular, usando Ingeniería de Nanodispositivos y Nanomateriales.¹ Ha iniciado una de las nuevas vertientes más prometedoras dentro de los nuevos avances potenciales tecnológicos de la actualidad con enorme impacto en la Medicina y en la Salud, se trata de la Nanomedicina, esta tendrá inmensas y extraordinarias implicaciones de largo y profundo alcance para varias disciplinas y subdisciplinas de la medicina.² La *Nanomedicina* transformara la capacidad diagnostica, preventiva y terapéutica de la medicina actual, permitirá la posibilidad de curar enfermedades desde dentro del cuerpo humano a nivel celular y molecular, al interactuar y controlar la materia biológica a escala molecular y atómica.

Las Enfermedades Cardiovasculares son la principal causa de morbilidad en el mundo. Cada año mueren más personas por ECV que por cualquier otra causa.³ La OMS señala que las ECV ocupan el primer lugar de las enfermedades más mortales. Anualmente más de 600 000 personas fallecen por esta causa, se estima que en 2011 murieron 23 millones de personas, que representa el 35% del total de las muertes registradas en el mundo;³ se calcula que para 2030 morirán aproximadamente 23.3 millones de personas y se prevé que seguirá siendo la principal causa de muerte.^{3,4} En nuestro país representa el 30% de muertes. El objetivo es influir en la aplicación de Nanodispositivos para la prevención, regresión y remediación de las patologías cardiovasculares antes citadas. Para tal propósito se emplearan los siguientes Estudios y Pruebas de Laboratorio como complemento del proyecto.



PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA: Las Enfermedades Cardiovasculares (ECV) son la principal causa de morbilidad en el mundo. La OMS señala que las ECV ocupan el primer lugar de las

enfermedades más mortales. En nuestro país representa el 30% de muertes. Es imperioso disminuir significativamente las Estadísticas de este problema real y actual, implementar estrategias y procedimientos para lograr esta meta es un objetivo de capital importancia. Será importante prevenir y remediar las ECV mediante el uso y aplicación de diferentes técnicas, herramientas e instrumentos, mediante el diseño, construcción/fabricación, desarrollo y aplicación de los Nanodispositivos que contribuirán a disminuir significativamente la morbimortalidad provocada por las enfermedades cardiovasculares.

JUSTIFICACIÓN: En nuestro país representa el 30% de muertes. Es imperioso disminuir significativamente las Estadísticas de este problema real y actual, implementar estrategias y procedimientos para lograr esta meta es un objetivo de capital importancia.

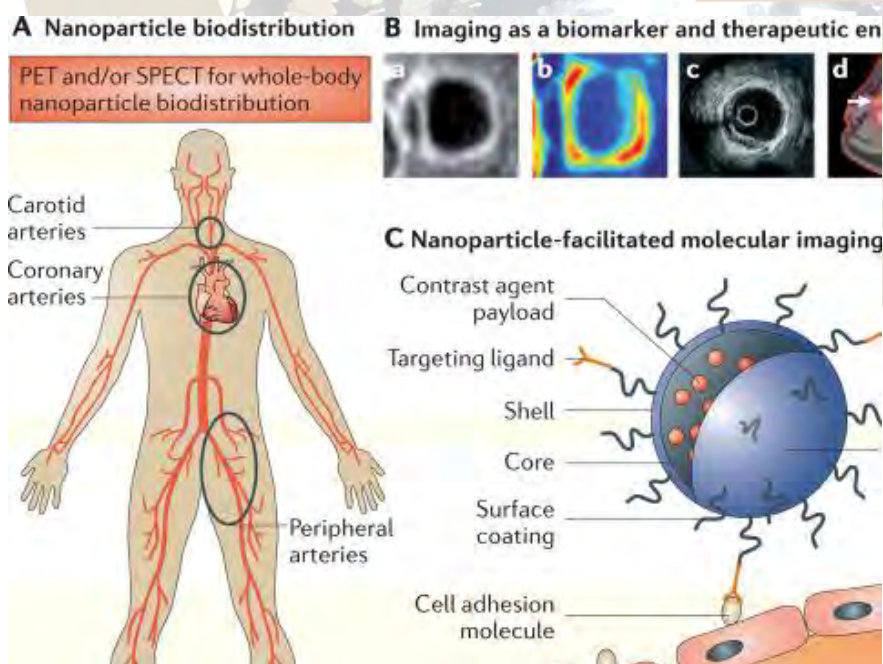
OBJETIVO GENERAL: Diseñar, construir y aplicar Nanodispositivos (*Medicamentos inteligentes*) que actúen como *Transportadores* para la liberación dirigida y controlada de Fármacos a través del organismo hasta el sitio blanco con implementación en la Farmacología Cardiovascular.

OBJETIVOS PARTICULARES: Prevenir y revertir Enfermedades Cardiovasculares con el uso y aplicación de Nanodispositivos, aportando estabilidad frente a la degradación, facilitando su difusión a través de las distintas barreras biológicas minimizando o eliminando los efectos adversos.

Evaluar y caracterizar las propiedades físicas, químicas, biológicas, bioquímicas, anatómicas, morfológicas, fisiológicas, farmacológicas, toxicológicas, mecánicas, eléctricas, magnéticas, termodinámicas, ópticas y arquitectónicas de los Nanodispositivos a emplear como del medio (organismo) donde se aplicaran.

Seleccionar las Técnicas, Herramientas e Instrumentos a utilizar para la prevención y regresión de las patologías cardiovasculares mediante el uso de los Nanodispositivos.

MÉTODOS: El procedimiento consiste en 3 etapas: 1. Diseñar, 2. Construir (Fabricar y desarrollar) y 3. Aplicar Nanodispositivos (*Medicamentos inteligentes*) que actúen como *Nanoacarreadores* para la liberación dirigida y controlada de Fármacos a través del organismo hasta el sitio blanco por diferentes rutas con énfasis en la prevención y corrección de enfermedades cardiovasculares; usando las técnicas, herramientas e instrumentos citados en cada etapa, evaluando y caracterizando las propiedades generales de los Nanodispositivos y del Organismo vivo (principalmente en el Sistema Cardiovascular).⁵



CONCLUSIONES: La oportunidad de adentrarse al maravilloso mundo de la Nanomedicina y de viajar en el conocimiento del interior del cuerpo humano, principalmente el Sistema Cardiovascular, que considerara

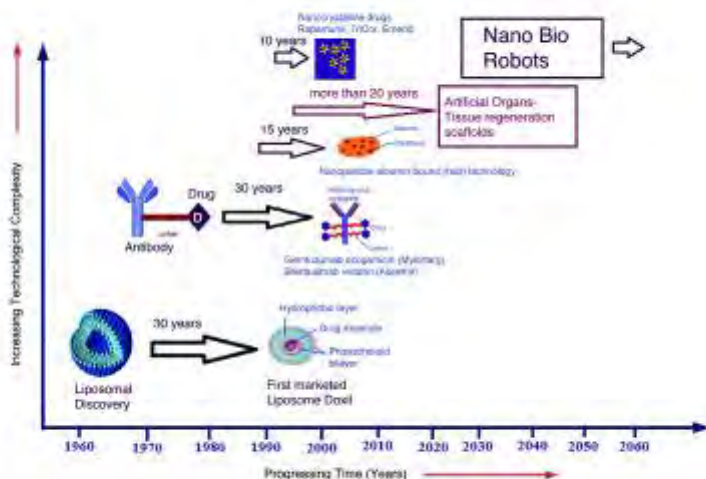
el rango completo de aplicaciones nanomédicas la cual emplea la Nanotecnología Molecular, desde la perspectiva de un futuro profesional en la era de la Nanomedicina ampliamente disponible ya existe y dependerá de nosotros aceptarla y experimentarla.⁵

PERSPECTIVAS A FUTURO: Innovar *Nanodispositivos* de trascendencia con aplicación útil, práctica y escalearlos comercialmente.

Garantizar la seguridad, eficacia y utilidad de los *Nanodispositivos* y convertirlos en nanoherramientas y nanoinstrumentos inocuos.

Crear Sistemas Artificiales para reproducir con gran similitud a la Estructura de componentes fisiológicos de organismos vivos (por ejemplo, la célula).

Crear Modelos de Simulación del funcionamiento de organismos vivos y sus componentes para su posterior aplicación en Sistemas Artificiales y Naturales, para la interpretación de los resultados experimentales y predecir las propiedades de la materia biológica a escala nanométrica.



REFERENCIAS:

1. Freitas RA Jr. The future of nanofabrication and molecular scale devices in nanomedicine. *Stud Health Technol Inform.* 2002; 80:45-59.
2. Nanomedicine and protein misfolding diseases. Kransnoslobodtsev AV, Shlyakhtenko LS, Ukraintsev E, Zaikova TO, Keana JF, Lyubchenko YL. *Nanomedicine.* 2005 Dec;1(4):300-5.
3. Global status report on noncommunicable diseases 2010. Geneva. World Health Organization, 2011.
4. Mathers CD, Loncar D. Protections of global mortality and burden of disease from 2002 at 2030. *PLoS Med.* 2006, 3(11):e442.
5. Vélez JM, Vélez JJ. The eminent need for an academic program in universities to teach nanomedicine. *Int J Nanomedicine.* 2011;6:1733-8.

Elaboró: Dr. Juan Manuel Vélez Reséndiz©. 2010.

SÍNTESIS, ACTIVIDAD CITOTÓXICA Y ACOPLAMIENTO MOLECULAR DE NUEVOS DERIVADOS DE 9-ANILINOTIAZOLO[5,4-*B*]QUINOLINA CON SUSTITUYENTES DE DIETILAMINOALQUILAMINO COMO POTENCIALES ANTITUMORALES

Verónica Tinajero-Delgado¹, José Solano Becerra², Alfonso Lira-Rocha³. Facultad de Química, ^{1,3}Departamento de Farmacia, ²Departamento de Biología, UNAM, Ciudad Universitaria, Coyoacán, D.F. 04510, México. lira@unam.mx, veronicatinajero1911@gmail.com

Resumen

Se obtuvieron nuevos derivados de 9-anilino[5,4-*b*]quinolinas con sustituyentes de dialquilaminoalquilamino, dietilaminoalquiletoxi e hidroxialquilamino con rendimientos de reacción de buenos a moderados. Los intermediarios se obtuvieron a través de una reacción de acoplamiento C-N catalizada por paladio, una de sustitución bimolecular y una de acoplamiento catalizada con cobre, respectivamente. Los compuestos novedosos se intercalan, *in silico*, entre las bases del DNA y tienen interacciones con la DNA-Topo IIβ.

Introducción

El cáncer es una enfermedad multifactorial que ha cobrado miles de vidas a nivel mundial y actualmente es una de las principales enfermedades que aqueja a nuestra sociedad, además de que su incidencia va en aumento.¹ Para su tratamiento se usan diversas estrategias, siendo la quimioterapia la ruta terapéutica más utilizada en la actualidad; gracias a los avances en los últimos 30 años es que se ha podido progresar de manera por demás sustancial en el tratamiento de los pacientes con cáncer.

La meta de la quimioterapia es eliminar a todas las células cancerosas hasta la remisión de la enfermedad y evitar su reincidencia. Sin embargo, debido a que la mayoría de los fármacos actúan sobre células en crecimiento, muchas células sanas con tasas de crecimiento elevadas como las de médula ósea, epitelio intestinal, folículo piloso, mucosa bucal, difícilmente evitan la toxicidad de estos fármacos. Además, la quimioterapia se enfrenta con el problema de la quimiorresistencia que se origina en ciertos tumores. Lo anterior se ve reflejado en una baja eficacia del tratamiento y una pobre calidad de vida con beneficios mínimos para los pacientes.

Para solucionar estos problemas, la investigación en quimioterapia se enfoca en descubrir sustancias que incrementen el número de fármacos para combatir la enfermedad, que tengan mayor selectividad sobre las células tumorales, que reúnan características farmacocinéticas y farmacodinámicas adecuadas, reduciendo con ello el número de efectos secundarios y mejorando las probabilidades de remisión.

Una de las formas de obtención de nuevos fármacos se basa en la modificación estructural de una molécula patrón, es decir, modificaciones racionales en la estructura molecular de dicho compuesto que ha presentado actividad contra el cáncer y su posterior evaluación biológica; lo anterior con el fin de optimizar su actividad farmacológica. Bajo este enfoque, Lira-Rocha y colaboradores² desarrollaron una nueva familia de derivados de 9-anilino[5,4-*b*]quinolinas, híbridos de las 9-anilinoacridinas y de los derivados de tiazolo[5,4-*b*]quinolinas (Figura 1), explorando ampliamente el patrón de sustitución.

Particularmente, se ha reportado que la presencia de cadenas alquílicas en posición 2 del núcleo tricíclico favorece la actividad biológica, (Figura 2, compuestos **A**) independientemente del sustituyente presente en el anillo de anilino y de su patrón de sustitución, 3' o 4'.³ También los compuestos con un anilino sustituido con una amida con una cadena alquílica tuvieron buena actividad citotóxica (Figura 2, compuestos **B**), sin embargo, en otros estudios se determinó que la presencia del grupo carbonilo sobre el anillo de anilina causaba una disminución de la actividad citotóxica.⁴ (Figura 2, compuestos **C**)

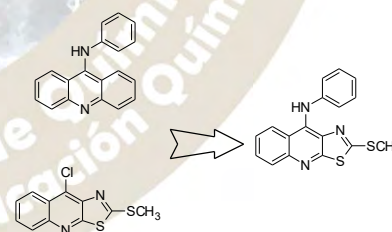


Figura 1. Compuestos híbridos de 9-anilinoacridinas y de los derivados de tiazolo[5,4-

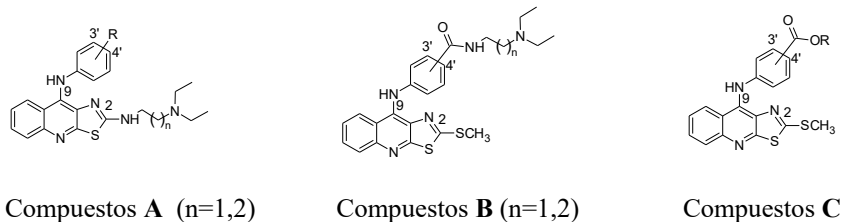


Figura 2. Derivados de tiazolo[5,4-*b*]quinolina

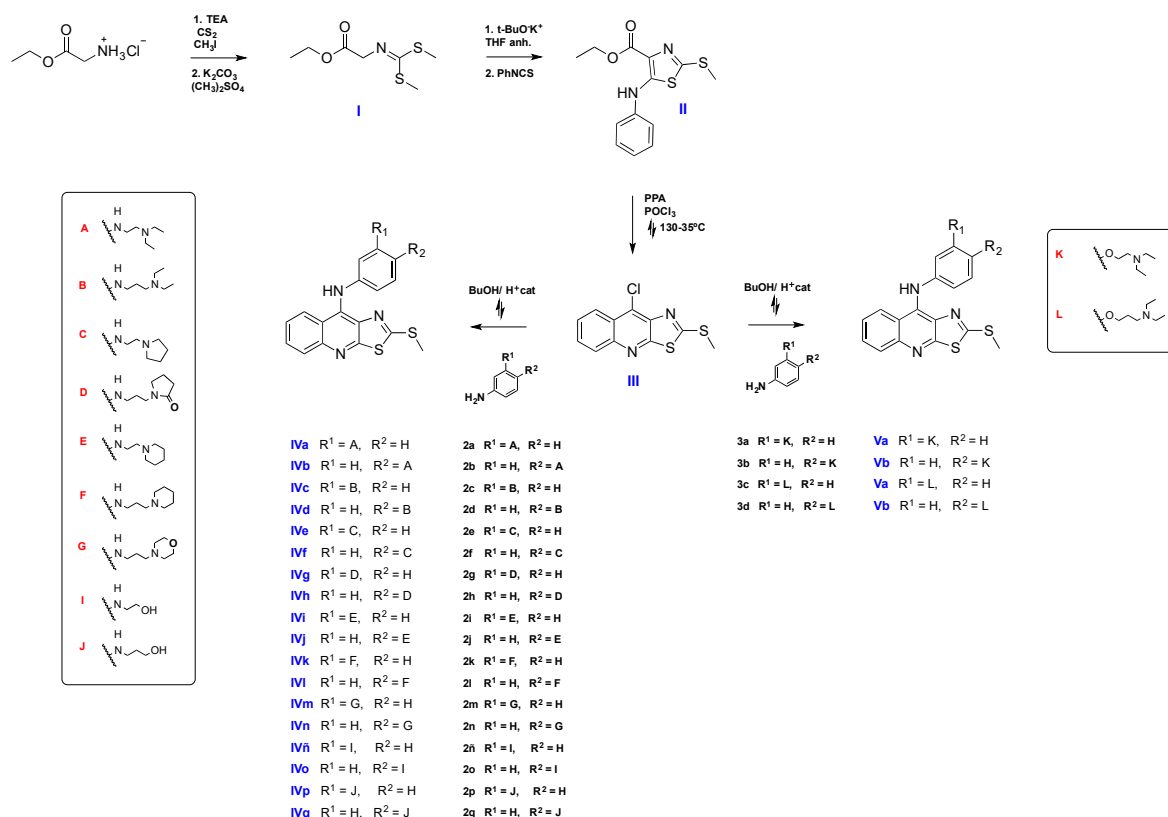
Bajo esta perspectiva surgió el interés por obtener nuevos derivados de 9-anilino tiazolo[5,4-*b*]quinolina sustituidos con cadenas de dialquilaminoalquilamino, dietilaminoalquiletoxi e hidroxialquilamino de dos y tres átomos de carbono en posiciones 3' y 4' del anillo de anilino con un grupo metilto en posición 2, esto es, preparar análogos a los previamente reportados pero que carecieran del grupo carbonilo y evaluar el efecto de esta remoción sobre la actividad citotóxica.

Planteamiento del problema

Desarrollar la síntesis de nuevos derivados de tiazolo[5,4-*b*]quinolina que presenten un grupo anilino sustituido con grupos dialquilaminoalquilamino, dietilaminoalquiletoxi e hidroxialquilamino de dos y tres átomos de carbono con un patrón de sustitución *meta* y *para*, y sustituidos en posición 2 con un grupo metilto, evaluar su actividad citotóxica frente a diferentes líneas celulares de cáncer humanas.

Metodología

La síntesis de los novedosos compuestos se ilustra el esquema 1.



Esquema 1. Ruta general de síntesis para la obtención de derivados de 9-anilino tiazolo[5,4-*b*]quinolina.

Discusión de resultados

Para la síntesis de los intermediarios **2a~2q** se realizó la evaluación de un gran número de condiciones de reacción, la mayoría de las cuales presentaron desventajas tales como bajos rendimientos de reacción, un gran número de pasos, mezclas de reacción complejas de difícil purificación, etc. Por lo cual se optó por el uso de reacciones de acoplamiento C-N catalizadas por paladio (reacción de Buchwald-Hartwig)⁵ mediante el empleo de un ligante y una base inorgánica, que no son condiciones comunes para aminas de naturaleza alifática. Empleando dicha metodología se obtuvieron los intermediarios **2a~2n** con buenos rendimientos de reacción, en tiempos de reacción cortos y cantidades de Pd y ligante de 3 y 4.5 mol%, respectivamente. Además, se obtuvieron los intermediarios **2ñ~2q** con rendimientos superiores al 90% empleando como catalizador CuO (1 mol%) en presencia de un exceso de la amina y acetonitrilo como medio de reacción. En lo que respecta a los intermediarios **3a~3b** se logró su obtención a través de una reacción de sustitución bimolecular a partir del 3' y 4' nitrofenol y el cloruro de alquilo correspondiente. La obtención de los intermediarios anteriores se verificó a través de sus constantes físicas (compuestos previamente reportados) y espectroscópicas (RMN ¹H). La reducción de los intermediarios de la serie 2 se llevó a cabo con H₂ en MeOH anhidro y Pd/C 5%, haciendo reaccionar inmediatamente los productos obtenidos con el compuesto III, ya que se ha reportado que son compuestos inestables. La incorporación de las anilinas al sistema tricíclico de tiazolo[5,4-*b*]quinolina se llevó a cabo en *n*-BuOH y catálisis ácida, de acuerdo a lo reportado previamente por nuestro grupo de trabajo.

Hasta el momento se han obtenido los compuestos finales **IVb, IVd, IVn, IVo, IVq, Va** y **Vb** con rendimientos de reacción de buenos a moderados los cuales se han caracterizado por sus constantes físicas (punto de fusión, *R_f* y aspecto) y espectroscópicas (IR, RMN ¹H, EM) que confirman su obtención, Tabla 1.

Tabla 1. Propiedades físicas de los compuestos de la serie IV.

Compuesto	Aspecto	pf (°C)	R _f	%R
IVb	Sólido amarillo	97	0.46 ^a	67
IVd	Sólido amarillo	102-103	0.42 ^b	58
IVn	Sólido amarillo	120-121	0.50 ^b	92
IVo	Sólido naranja	153-155	0.75 ^a	75
IVq	Sólido naranja	182-183	0.79 ^a	82
Va	Sólido amarillo	108-110	0.46 ^b	43
Vb	Sólido amarillo	115-116	0.58 ^b	78

Sistema de elución: CHCl₃/MeOH (7:3)^a, CHCl₃/MeOH (9:1)^b

Para explicar los resultados de citotoxicidad a nivel molecular con la posible diana farmacológica, la DNA-topoisomerasa II β , se realizó el estudio docking de los compuestos anteriores. Inicialmente se validó la metodología con la amsacrina (*m*-AMSA, inhibidor co-cristalizado con la proteína), cuya estructura se optimizó usando el semiempírico AM1 (Spartan 10) y se comparó con el modo de unión en el cristal (Figura 3), así como las interacciones con ciertos residuos clave como GLU522, ARG503, entre otros, de la enzima en complejo con el ADN (PDB: 4G0U). Para la construcción de las moléculas nuevas se consideró una geometría trigonal plana para el nitrógeno que une al sistema tricíclico con el anillo de benceno y el nitrógeno de la sulfonamida, como se ha reportado previamente en estudios cristalográficos.⁶ La elección del complejo Ligando-Topo II más estable se realizó considerando el valor de la energía libre de unión y el número de integrantes de cada clúster. Los resultados se presentan en la Tabla 2. Los resultados indican que, en principio, los nuevos compuestos tienen alta probabilidad de ejercer un efecto citotóxico.

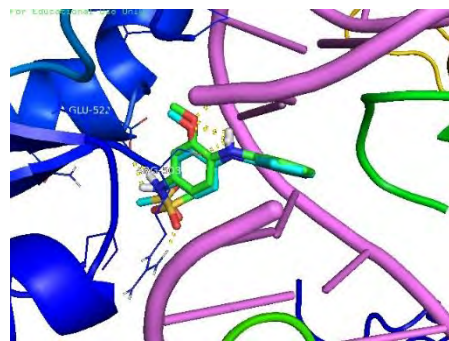


Figura 3. Comparación de ligando cocristalizado y el ligando generado en Spartan

Tabla 2. Energía libre de unión y tamaño de clúster de los derivados de 9-anilino-tiazolo[5,4-*b*]quinolina.

Compuesto	<i>m</i> -AMSA	IVb	IVd	IVn	IVo	IVq	Va	Vb
ΔG_{bind} (kcal/mol)	-11.08	-8.28	-8.66	-8.88	-9.31	-8.85	-9.27	-8.47
Tamaño de clúster	3/20	5/20	11/20	4/20	3/20	4/20	7/20	7/20

La evaluación citotóxica en líneas tumorales humanas de los nuevos compuestos obtenidos se encuentra en progreso.

Conclusiones

Se propusieron tres metodologías para la obtención de los intermediarios **2a~2q** y **3a-3b** con buenos rendimientos de reacción, tiempos cortos de reacción y trabajo de reacción simples.

Se ha logrado la obtención de los compuestos finales **IVb**, **IVd**, **IVn**, **IVo**, **IVq**, **Va** y **Vb** con rendimientos de reacción moderados.

Se realizó el estudio docking de los compuestos finales obteniendo energías de unión favorables con el complejo Topo II β -ADN.

Referencias bibliográficas

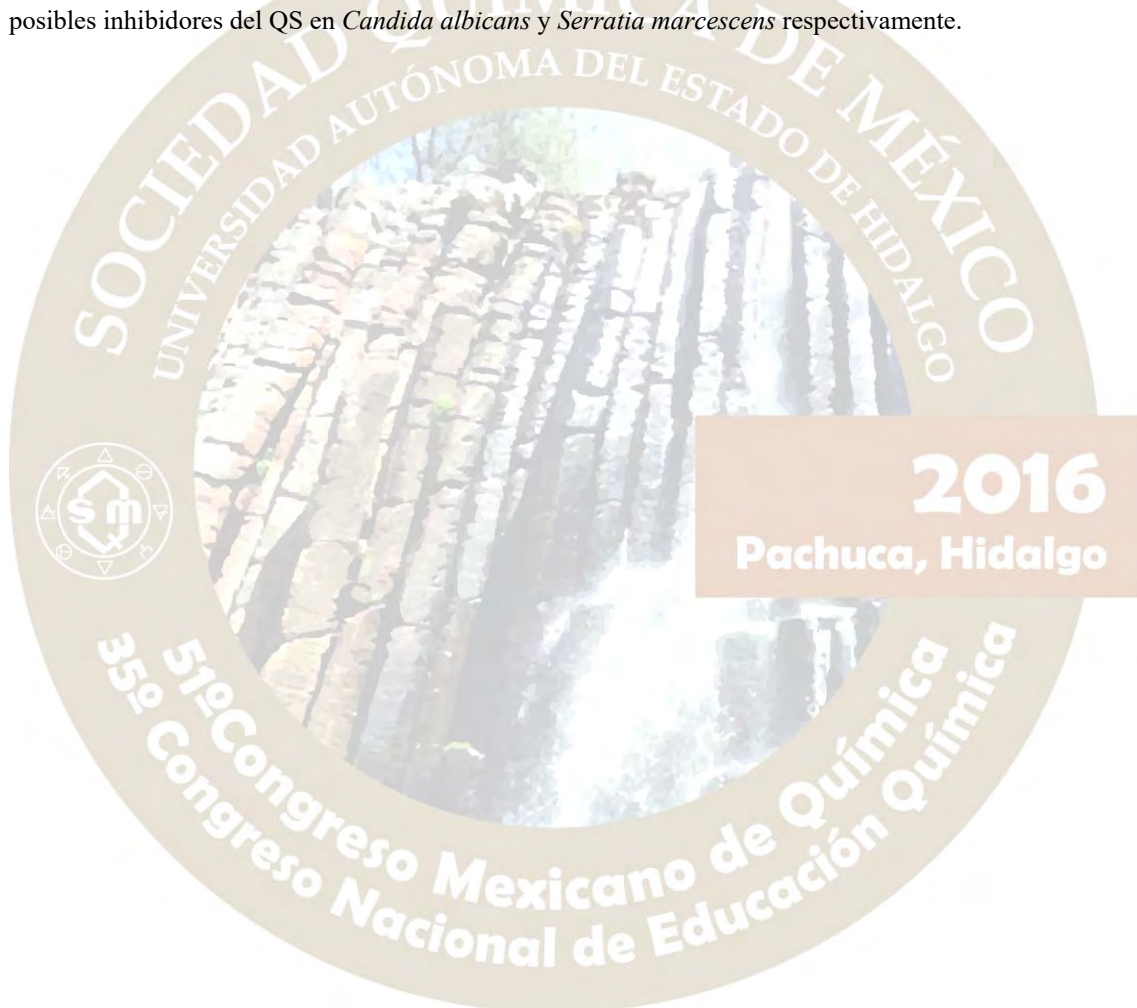
1. Organización Mundial de la Salud [OMS] (2011). *Cáncer*. Nota descriptiva No. 297, de: <http://www.who.int/mediacentre/factsheets/fs297/es/index.html>.
2. Loza-Mejía M. A., Solano-Becerra J., Rodríguez-Sotres. R., Lira-Rocha A. *Bioorg. Med. Chem.*, **2009**, 17, 3266-3277.
3. Loza Mejía M.A. “Síntesis, modelado molecular y actividad citotóxica in vitro de derivados de tiazolo[5,4-*b*]quinolina e imidazo [4,5-*b*]quinolina”. Tesis doctoral, UNAM, México, **2009**.
4. Martínez, V. R. “Síntesis y evaluación citotóxica de derivados de tiazolo[5,4-*b*]quinolina con grupos dietilaminoalquilamino”. Tesis de Licenciatura, UNAM, México; **2012**.
5. Wolfe, A.J., Buchwald, S.L. *J. Org. Chem.* **1996**, 61, 1133-1135.
6. Wu, C.C., Li, Y. C., Wang, Y.R., Li, T.K., Chan, N. L. *Nucleic Acids Research*. 2013, 41, 10630-10640.

SÍNTESIS DE COMPUESTOS DE BAJO PESO MOLECULAR Y SU EVALUACIÓN COMO
MOLÉCULAS ANTIQUORUM SENSING EN *C. ALBICANS* Y *S. MARCESCENS*

Delfino Javier Vera Mercado¹, **Jenifer Torres Jaramillo**¹, Gabriela Licona Cabrera¹ Aida Rodríguez Tovar², César Hugo Hernández² y Alicia Reyes Arellano¹

Instituto Politécnico Nacional, Escuela Nacional de Ciencias Biológicas, Departamento de Química Orgánica¹, Departamento de Microbiología². Campus Casco de Santo Tomás. Carpio y Plan de Ayala S/N. Colonia Santo Tomás. Postal CP 11340. Ciudad de México. E-mail: areyesarellano@yahoo.com.mx

El *quorum sensing* (QS) es un fenómeno de comunicación que se lleva a cabo en bacterias, hongos y levaduras, el cual se logra mediante la liberación y detección de señales químicas llamadas semioquímicos, generando con ello, entre otros procesos, la expresión de factores de virulencia. En el presente trabajo se realizó el diseño y la síntesis de 1,2-dioles y derivados de 2-tiazolinas, así como su evaluación como posibles inhibidores del QS en *Candida albicans* y *Serratia marcescens* respectivamente.



QUÍMICA NUCLEAR(QNUC)

APLICACIÓN DE LA ELECTROCOAGULACIÓN EN LA DESCONTAMINACIÓN RADIATIVA DE ACERO INOXIDABLE

Alberto Alejandro Pujol Pozo^{1,2}, Fabiola Monroy Guzmán², Erika Bustos Bustos¹

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, fabiola.monroy@inin.gob.mx, ebustos@cideteq.mx

Resumen

La descontaminación de piezas y equipos de acero inoxidable clasificados como desechos radiactivos no compactables, se puede realizar empleando técnicas electroquímicas, como la electrocoagulación (EC). En este estudio se probaron diferentes arreglos de configuraciones en serie y en paralelo para una celda rectangular de acrílico empleando electrodos de placas planas, para realizar el proceso de remoción del contaminante con las mejores condiciones. La EC se efectuó manejando electrodos de Ti como cátodos y electrodos de acero revestidos con WO_3 como ánodos simulando la contaminación de uranio sobre la pieza de acero. Determinadas las mejores condiciones de remoción de W, se aplicó el arreglo de electrodos utilizando ánodos contaminados artificialmente con $UO_2(NO_3)_2$. Se obtuvieron eficiencias de remoción de U cercanas al 70% por 1 hora, empleando una solución molar de H_2SO_4 , como electrolito soporte, a 2.4 V.

Introducción

La gestión de desechos radiactivos tiene por objetivo evitar la dispersión de los radioisótopos a la biósfera. Dentro de la gestión de desechos radiactivos no compactables, como piezas y equipos metálicos, se emplean técnicas de tratamiento enfocadas a su descontaminación, con el objetivo de reducir su volumen mediante la remoción de los radionúclidos presentes en el desecho.

La selección del tratamiento de descontaminación depende de las características del material a descontaminar como composición, dimensiones, tipo de contaminación y uso final que se le pretenda dar al material descontaminado: reclasificación, reutilización o liberación como desecho convencional [1].

Los métodos electroquímicos son útiles en la descontaminación de piezas de acero inoxidable pequeñas y geometrías simples; en principio las piezas se sumergen en soluciones y se aplica una diferencia de potencial. Estos métodos de descontaminación son eficientes y generan bajos volúmenes de desechos secundarios [2]. La electrocoagulación (EC) es un método electroquímico que puede ser aplicado en la descontaminación de desechos radiactivos no compactables como piezas de acero [3].

En este trabajo se estudió la viabilidad de utilizar la EC para descontaminar acero inoxidable conteniendo en su superficie uranio. Para ello, se realizaron pruebas primeramente en piezas artificialmente contaminadas con WO_3 , a fin de determinar las condiciones para el tratamiento de acero contaminado con U, con el fin de disminuir el volumen de desechos radiactivos generados en nuestro estudio y limitar la exposición a la radiación del personal que realiza las pruebas; finalmente se aplicaron las condiciones previamente establecidas en probetas de acero contaminadas artificialmente con U para determinar su eficiencia de descontaminación.

Metodología

Electrodos de acero 304 en forma de placas planas (3.0 x 0.5 x 0.05 cm) para el caso de las configuraciones de arreglos en paralelo y en serie fueron recubiertos con WO_3 disperso en una emulsión de poliacrilato (EPA), con el propósito de simular una contaminación radiactiva en la superficie de los electrodos [4].

Para el tratamiento por electrocoagulación, con el fin de remover el WO_3 presente en placas de acero, se empleó una solución de ácido sulfúrico a 0.1M y una celda de acrílico de (150 mL), separando los electrodos a 1cm de distancia entre ellos. La figura 1 muestra esquemáticamente el arreglo conectado en serie y en paralelo respectivamente.

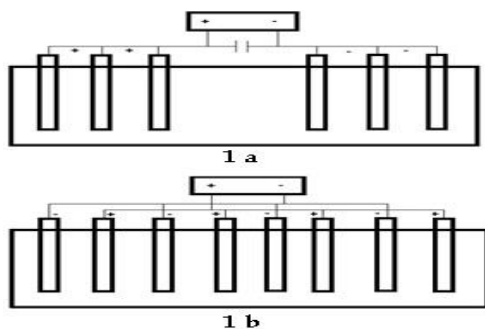


Fig. 1 Configuración de electrodos en celda rectangular conectados en (a) serie y (b) paralelo.

Se emplearon 5 arreglos diferentes y todas las pruebas se realizaron por triplicado, colocando desde 1 hasta 5 electrodos de Ti como cátodos y electrodos de Fe recubiertos con el WO_3 como ánodos conectados en serie y en el caso de las diferentes configuraciones de electrodos con arreglo rectangular en paralelo, se emplearon 4 arreglos diferentes, colocando desde 2 hasta 5 electrodos de Ti como cátodos y electrodos de Fe recubiertos con el WO_3 como ánodos.

Se monitoreó la concentración de WO_3 en la solución electrolítica, durante el tiempo de duración de la electrocoagulación, mediante la técnica de espectrofotometría de UV-Vis (Perkin Elmer). Esta técnica se empleó con el objetivo de seguir la concentración de WO_3 en la solución electrolítica mediante la absorbancia registrada a una longitud de onda de 296 nm en intervalos de 15 minutos durante 1 hora.

Finalmente, con los arreglos paralelos y en serie más eficientes obtenidos para la remoción del WO_3 del acero por EC, se aplicaron estos procedimientos con acero contaminado con $UO_2(NO_3)_2$ disuelto en EPA. En este caso, el proceso de descontaminación del acero se realizó monitoreando antes y después del proceso de EC, las placas de acero con un monitor Eberline SMR-200 unido a un detector HP-100A para contaminación de emisores alfa, beta y gamma. Para el trabajo con piezas reales contaminadas estas harían función de ánodos dentro del proceso de EC, siendo electrodos de sacrificio pues a medida que avanza el proceso se van desgastando y arrastrando el contaminante.

Resultados y discusión

Remoción de W en arreglo rectangular en paralelo

En la figura 2 se presenta la concentración de WO_3 en la solución electrolítica al finalizar la EC al cabo de 1 hora de tratamiento, dado en niveles de absorbancias en los cuatro diferentes arreglos paralelos estudiados. En el arreglo de 4 electrodos se remueve la mayor cantidad de WO_3 , por lo que se propone para esta configuración utilizar 4 electrodos de acero contaminados con uranio conectados en paralelo con sus correspondientes cátodos de Ti.

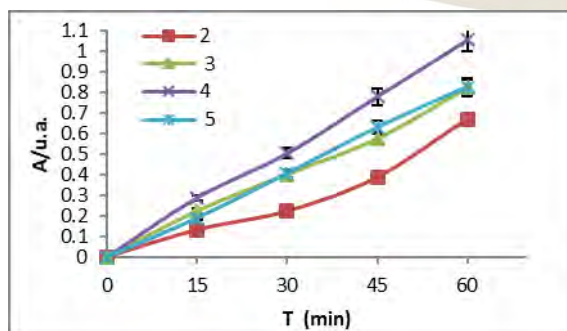


Fig. 2 Absorbancia respecto al tiempo para las configuraciones de electrodos en paralelo.

Remoción de W en arreglo rectangular en serie

En la figura 3 se presenta la concentración de WO_3 en la solución electrolítica al finalizar la EC dado en niveles de absorbancias, en los cinco arreglos en serie estudiados. El arreglo de 3 electrodos remueve la mayor cantidad de WO_3 , por lo que se propone para esta configuración utilizar 3 electrodos de acero conectados en serie con sus correspondientes cátodos de Ti, para las pruebas en el acero contaminado con U.

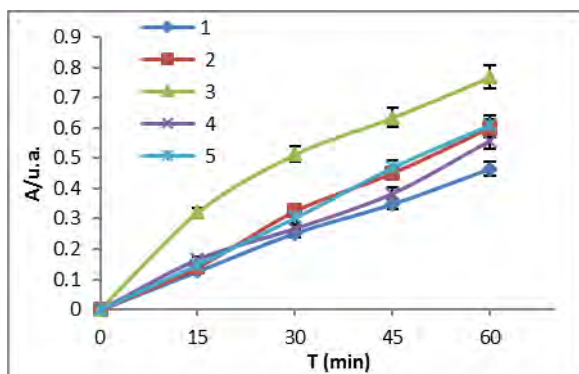


Fig. 3 Absorbancia respecto al tiempo para las configuraciones de electrodos en serie.

Remoción de U en arreglo rectangular en paralelo y serie

La figura 4 muestra las eficiencias de remoción del U aplicando el proceso de EC en acero contaminado con U. en los arreglos paralelo y serie.

En el arreglo en paralelo se empleó una configuración de 4 electrodos alcanzando eficiencias del 70% mientras que con el arreglo rectangular en serie de 3 electrodos la eficiencia del proceso de EC alcanzó valores del 63.56%.

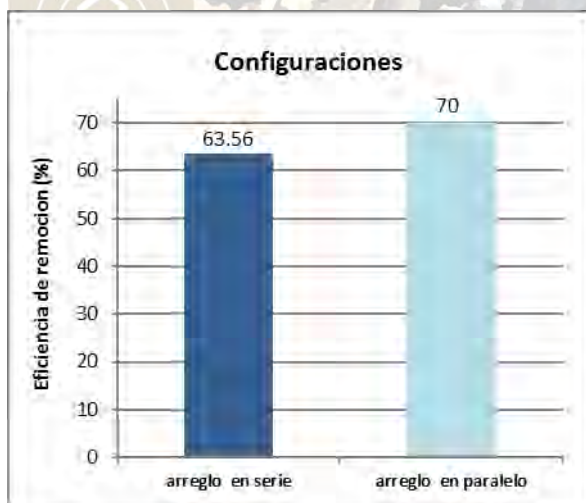


Fig. 4 Eficiencias de remoción de U en acero inoxidable, al aplicar la electrocoagulación en un arreglo rectangular con electrodos en serie y paralelo de celda.

Conclusiones

Es posible descontaminar acero contaminado con uranio aplicando EC bajo las siguientes condiciones: solución electrolítica de H_2SO_4 0.1M, $E_{ocelda} = 2.4V$, ánodo acero inoxidable contaminado con U, cátodo Ti, distancia de separación entre electrodos de 1cm, por 1 hora de tratamiento.

Se obtiene una eficiencia de remoción de U del 63% empleando un arreglo en serie de 3 electrodos y del 70% empleando 4 electrodos en el arreglo en paralelo, bajo las condiciones antes citadas. El arreglo en

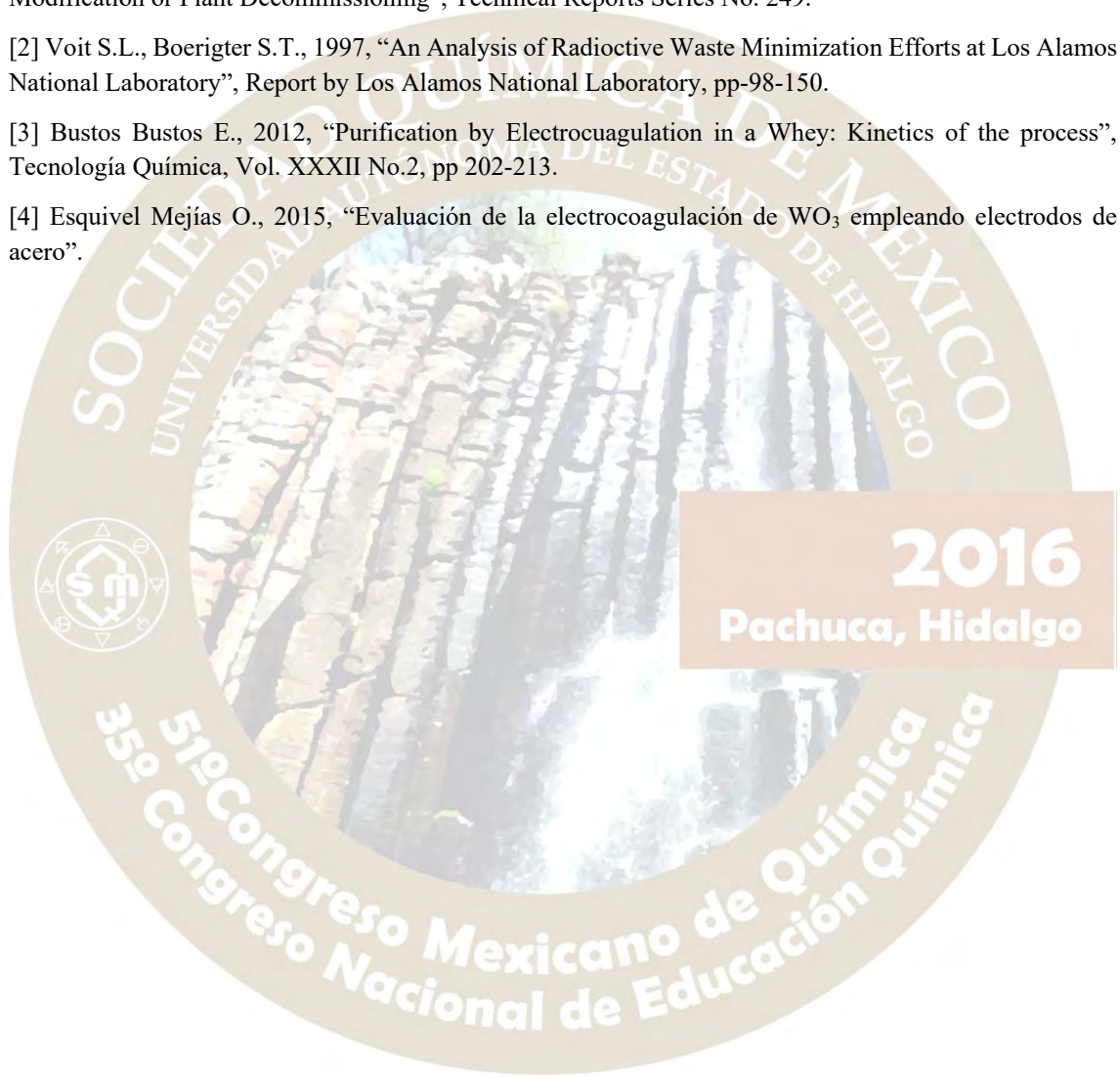
paralelo es más eficiente para descontaminar piezas de acero contaminadas con U, empleando la electrocoagulación como técnica electroquímica.

Agradecimientos

A.A. Pujol Pozo agradece al (CONACyT) por la beca de maestría en Ingeniería Ambiental otorgada para el desarrollo de este tema de investigación, igualmente al CIDETEQ e ININ por la estancia en ambas instituciones.

Referencias

- [1] (IAEA), 1985, “Decontamination of Nuclear Facilities to Permit Operation, Inspection, Maintenance, Modification or Plant Decommissioning”, Technical Reports Series No. 249.
- [2] Voit S.L., Boerigter S.T., 1997, “An Analysis of Radioactive Waste Minimization Efforts at Los Alamos National Laboratory”, Report by Los Alamos National Laboratory, pp-98-150.
- [3] Bustos Bustos E., 2012, “Purification by Electrocoagulation in a Whey: Kinetics of the process”, Tecnología Química, Vol. XXXII No.2, pp 202-213.
- [4] Esquivel Mejías O., 2015, “Evaluación de la electrocoagulación de WO_3 empleando electrodos de acero”.



ESPECTROMETRÍA ALFA DE U-232

F. Monroy-Guzmán, L. Escobar, E. Quintero, B. B. Estañol Díaz

Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares. Carretera México-Toluca S/N,

La Marquesa, Ocoyoacac, Edo. de México, 52750, México.

fabiola.monroy@inin.gov.mx

Resumen

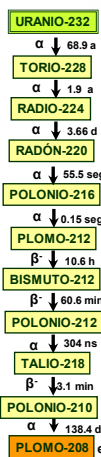
El U-232, emisor alfa puro, es utilizado como trazador radiactivo en el proceso de separación y cuantificación de U-238, U-235 y U-234 en desechos radiactivos y nucleares, con el fin de determinar la eficiencia de dichos procesos. Por ello, en este trabajo se establecieron las condiciones de cuantificación de U-232 por espectrometría alfa, mediante electrodeposición y por centelleo líquido. Las planchetas de U-232 preparadas por electrodeposición fueron analizadas por Espectrometría Raman para definir la forma química en la que fue depositado el U. La actividad mínima detectable de U-232 por centelleo líquido fue de 49 mBq y por espectrometría alfa de 0.244 ± 0.052 mBq. El U fue depositado en forma de hidróxidos y fluoruros.

Introducción

La caracterización radiológica de desechos nucleares y radiactivos involucra la detección y cuantificación de los radionúclidos presentes en éstos, con el fin de determinar si el desecho cumple con los criterios de aceptación impuestos por los órganos reguladores, para su manipulación, procesamiento, transporte, almacenamiento y/o disposición final. En particular, la cuantificación de radioisótopos emisores alfa puros (Pu-240, Pu-239, U-238, Cm-244, U-234, U-238, etc.) contenidos en esos desechos, requieren de métodos de separación específicos para cada radioisótopo, a fin de poder aislarlos y cuantificarlos. Los métodos más utilizados para la cuantificación de emisores alfa son la espectrometría alfa, centelleo líquido o espectrometría de masas con fuente de plasma (ICP-Masas). Cualquiera de estos métodos requiere de la separación del elemento de interés, comúnmente realizadas por técnicas cromatográficas o de extracción por solventes, en donde son utilizados trazadores radiactivos para cuantificar la eficiencia del proceso de separación y determinar la actividad del radioisótopo de interés [1].

Fig. 1 Decaimiento radiactivo de U-232.

En el caso del uranio, los desechos pueden contener U-235, U-234 o U-238, y el trazador comúnmente utilizado para dar seguimiento a los procesos de separación y cuantificación es el U-232, emisor alfa de 68.9 años de vida media, que decae en diferentes radioisótopos hasta Pb-208 (Ver Figura 1). Por tanto, este trabajo tiene por objetivo caracterizar mediante espectrometría alfa y centelleo líquido una fuente de U-232 que será utilizada como estándar en los procesos de separación y cuantificación de desechos radiactivos.



Metodología

Estándar de U-232 de 101.6 mBq del National Physical Laboratory (NPL) fue utilizado en la preparación de muestras para su análisis por centelleo líquido y por espectrometría alfa.

Centelleo Líquido: Se adicionaron 1.036 Bq de U-232 a un vial especial para centelleo líquido, más 10 mL de líquido de centelleo INSTAL GEL®X, se homogenizó perfectamente la mezcla; y posteriormente fue analizada por 60000 seg en el Contador de Centelleo Líquido MikroWin 2013 Version 5.

Espectrometría alfa: El U-232 fue depositado en planchetas de acero inoxidable pulidas a espejo de 2 cm de diámetro mediante dos métodos: evaporación directa y electrodeposición.

Evaporación directa: Se adicionaron 10 mBq de U-232 disuelto en HNO₃ al 5% v/v sobre la plancheta, en aproximadamente 100 μ L, y se evaporó la solución sobre una placa de calentamiento hasta sequedad. La plancheta fue entonces analizada por espectrometría alfa. Posteriormente a esa misma plancheta se le adicionaron nuevamente 10 mBq de U-232, y se analizó por espectrometría alfa. Este proceso se realizó 5 veces hasta completar sobre la misma plancheta, una actividad de 50 mBq de U-232.

Electrodeposición: Se evaporaron 100 μ L de U-232 (50 mBq) hasta sequedad y se recuperó en una solución de NaF

ajustada a pH 9 con NaOH 5 M. Esta solución fue introducida a una celda de electrolítica. El cátodo, donde se electrodeposita el U, es la plancheta de acero inoxidable y el ánodo es un alambre de platino de 1mm de diámetro y 10 cm de longitud. Se aplicaron 50 mA a 5 V durante 20 h [2]. Posteriormente se lavó la plancheta con agua destilada y se analizó por espectrometría alfa en un espectrómetro 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 y operado a < 30 torr. La distancia del detector a la fuente fue de 6 mm. El análisis espectral se realizó mediante el software Alpha Vision 3.2 de ORTEC. La plancheta de electrodeposición fue caracterizada por Espectrometría Raman, con un sistema micro-Raman de alta resolución marca Horiba Jovin Yvon model LabRAM 800 con un láser de Nd:YAG (532 nm). La plancheta fue enfocada con un microscopio a 100X y el espectro Raman fue adquirido de 200 to 1800 cm⁻¹ con una resolución 2 cm⁻¹. Una cámara CCD fue utilizada para registrar el espectro a un tiempo de adquisición de 10 s a 50 acumulaciones. El espectro fue calibrado con Si (521 cm⁻¹) y se sustrajo el fondo. Múltiples puntos de análisis de diferentes áreas de la plancheta fueron realizados para asegurar la representatividad de los resultados.

Resultados y discusión

En la figura 2 se presenta el espectro alfa obtenido por centelleo líquido, cuyo conteo fue 26.2 cpm. La eficiencia de conteo del centellador fue de 0.4227 cps/Bq y la actividad mínima detectable de U-232 de 49 mBq. El U-232 emite partículas alfa de tres diferentes energías a los siguientes porcentajes: 5.32 MeV (68%), 5.263 (31.55%) y 5.139 (0.3%), sin embargo, el espectro alfa mostrado en la figura 2, sólo presenta un solo pico, la suma de las partículas alfa emitidas por el U-232. El espectro alfa de U-232 obtenido por espectrometría alfa (figura 3), presenta claramente la presencia de los pico originados por las partículas alfa de 5.32 MeV (68%), 5.263 (31.55%), y adicionalmente dos picos en 5.42 y 5.685 MeV producidos por Th-228 y Ra-224 respectivamente, productos del decaimiento radiactivo del U-232 (Ver figura 1). La espectrometría alfa es por tanto un método más sensible que el centelleo líquido, que cuantifica las contribuciones de todos los radioisótopos contenidos en la muestra.

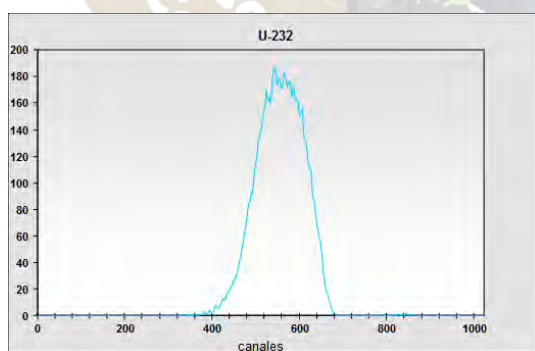


Fig 2. Espectro alfa de U-232 obtenido por centelleo líquido.

La actividad mínima detectable de U-232, considerando la suma de todas las partículas alfa emitidas por el U-232 (5.32 MeV (68%), 5.263 (31.55%) y 5.139 meV (0.3%)) es de 0.244 \pm 0.052 mBq por espectrometría alfa. El FWHM del pico 5.32 MeV de U-232 disminuye de 21.3 KeV a 50mBq a 14.9 keV a 10 mBq, como se muestra en la figura 3, debido al incremento del espesor del depósito de U-232 sobre la plancheta al aumentar la actividad del estándar.

La figura 4 presenta el espectrómetro alfa del U-232 preparado mediante electrodeposición. El FWHM de U-232 a 5.32 MeV fue de 10.4 keV, en comparación con el valor obtenido por evaporación de 14.9 keV. La electrodeposición permite depositar películas menores a 0.1 μm , mejorando la resolución del espectro alfa. Considerando que el 100% del U-232 está depositado en la plancheta por evaporación, el porcentaje de U-232 electrodepositado fue del 72%.

El espectro Raman y la fotografía del U-232 electrodepositado se muestra en la figura 5. Las bandas en el espectro Raman correspondientes al hidróxido de uranilo ($1054, 1021, 447, 200 \text{ cm}^{-1}$) y UF_4 (915 cm^{-1}) nos permiten concluir que el U fue depositado en la plancheta en forma de hidróxidos y fluoruros, y posiblemente en alguna otra forma química, dado que aún no se han podido identificar las bandas a $610, 682, 1432$ y 1494 cm^{-1} [3]. El depósito de U-232 forma cristales con aspecto semejante al de una de hoja palmeada.

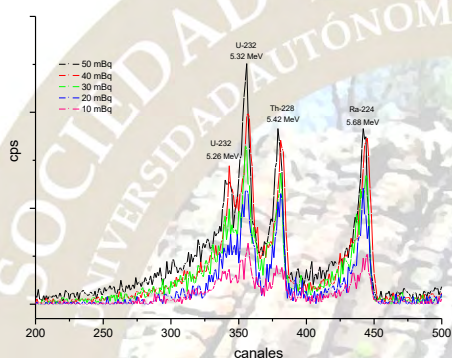


Fig. 3 Espectrómetros alfa de U-232 en función de su actividad, en planchetas preparadas por evaporación.

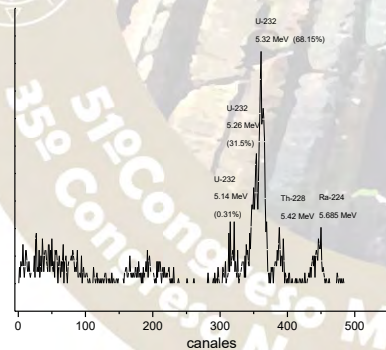


Fig. 4 Espectrómetro alfa de U-232 en planchetas preparadas por electrodeposición.

Conclusiones

La actividad mínima detectable de U-232 utilizando un contador de centelleo líquido es de 49 mBq y por espectrometría alfa $0.244 \pm 0.052 \text{ mBq}$. El estándar de U-232 contiene trazas de Th-228 y Ra-224, hijos del U-232. La resolución del espectro alfa de U-232 es mayor cuando es depositado el U mediante electrodeposición (FWHM 10.4 keV en 5.32 MeV). Un aumento del espesor del depósito de la plancheta una disminución de la resolución del espectro alfa. El U está depositado en las planchetas en forma de hidróxido y fluoruros.

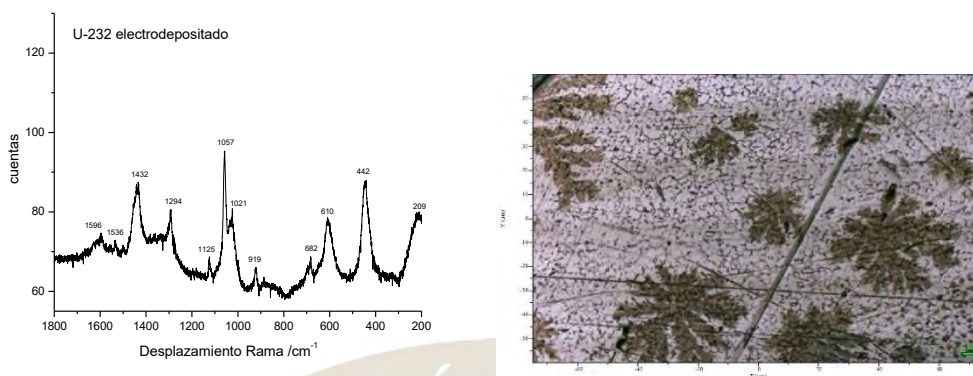


Fig. 5 Espectrómetro Raman y microfotografía de U-232 electrodepositado en planchetas de acero inoxidable,

Agradecimientos

Al proyecto CONACYT-SENER 212707 por el soporte económico de este trabajo.

Referencias

- [1] Holm E. Source preparations for alpha and beta measurements. NKS-40, Denmark, 2001.
- [2] Monroy-Guzmán F. Isolation of Uranium by Anionic Exchange Resins. J. Chem. Chem. Eng. (2016) En prensa.
- [3] Mer Lin Ho D., Jones A. E., Goulermas J.Y., Turner P., Varga Z., Fongaro L., Fanghanel T., Mayer K. Raman spectroscopy of uranium compounds and the use of multivariate analysis for visualization and classification. Forensic Science International, 251, 2015, 61-68.



2016
Pachuca, Hidalgo

51º Congreso Mexicano de Química
35º Congreso Nacional de Educación Química

QUÍMICA ORGÁNICA(QORG)

SÍNTESIS DE NUEVOS ANÁLOGOS DE LA RUFINAMIDA VÍA CICLOADICIONES [3+2] AZIDA-ENOLATO

José Guadalupe Aguirre-de Paz¹, Aydeé Fuentes-Benítez¹, Carlos González-Romero¹ y Davir González-Calderón¹

¹ Departamento de Química Orgánica, Facultad de Química, Universidad Autónoma del Estado de México, Paseo Colón/Paseo Tollocan s/n, Toluca, Estado de México, 50120, México.

Correspondencia: jaguirred874@alumno.uaemex.mx (J. G. Aguirre-de Paz) y cgonzalezr@uaemex.mx (C. González-Romero)

Resumen

Recientemente, la FDA aprobó el uso de la Rufinamida (**Fig. 1**) como nuevo fármaco anti-epiléptico, primer y único derivado triazólico para este tratamiento médico. Con el fin de incursionar en el entendimiento de la química de dicho compuesto, para este trabajo se llevó a cabo la obtención de análogos de la Rufinamida, aplicando como estrategia sintética a la cicloadición [3+2] azida-enolato, metodología recientemente publicada por Carlos González et al.

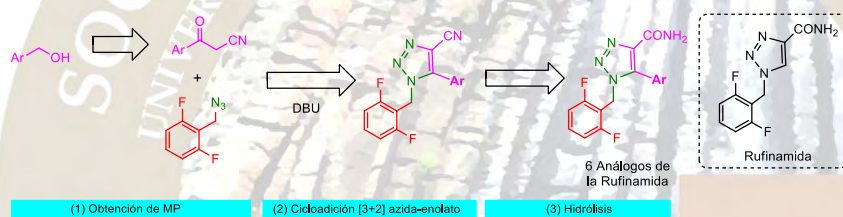


Fig. 1: Cicloadición [3+2] azida-enolato como estrategia sintética para la obtención de análogos de la Rufinamida.

Introducción

Los 1,2,3-triazoles han demostrado ser importantes agentes farmacológicos. En los últimos quince años los 1, 2,3-triazoles han sido descritos en la síntesis orgánica como una continua búsqueda y desarrollo de moléculas con alta actividad biológica¹. En 2008, la Food and Drug Administration (FDA) aprobó el uso de la Rufinamida (1-(2,6-difluorofenil)metil-1H-1,2,3-triazol-4-carboxamida) como agente anticonvulsivante, especialmente indicado en el síndrome de Lennox-Gastaut, una variedad de epilepsia.² Este fármaco fue descubierto por Novartis Pharmaceuticals y actualmente es comercializado (desde 2009) por Eisai Corporation bajo el nombre de Banzel® o Inovelon®.

A pesar de la gran versatilidad de la Cicloadición de Dimroth, ésta ha sido poco explorada (tal vez hasta olvidada), misma que se ve reflejada en los pocos ejemplos publicados para tal método. Aunque la Cicloadición Alquino-Azida Catalizada por Cobre (CuAAC) ha sido el método tradicional para obtener 1, 2,3-triazoles ésta aún tiene limitantes significativas, así mismo con este trabajo se demostró la versatilidad de la Cicloadición de Dimroth para poder obtener moléculas biológicamente activas a partir de materias primas accesibles y metodologías sencillas.

Discusión de resultados

Se llevó a cabo la formación de diversos β-cetonitrilos a partir de sus respectivos alcoholes según lo describe Liu et al.³ (**Fig. 2**).

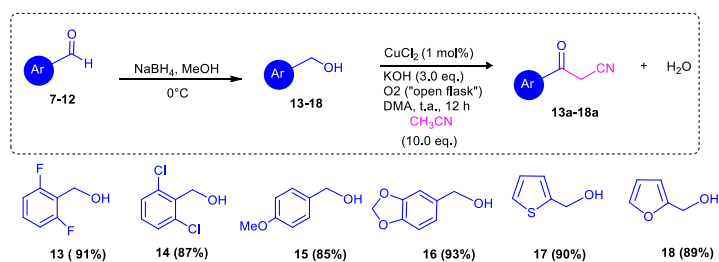


Fig. 2: Obtención de β -cetonitrilos a partir de diversos alcoholes, materias fácilmente accesibles, a través de acoplamiento C-C catalizada por Cu.

Una vez obtenidos los diversos β -cetonitrilos, se procedió a la reacción *one-pot* con la 2,6-difluorobencilazida para la obtención de los correspondientes 1,2,3-triazoles-4-carboxamidas de acuerdo a los protocolos de Gonzalez et al.⁴ (**Fig. 3**). Se logró determinar las condiciones óptimas de reacción (temperatura, base y disolvente). Se observó que a 60 °C en presencia de 1.2 eq. de DBU y DMF anhidra como disolvente se obtenían los mejores rendimientos.

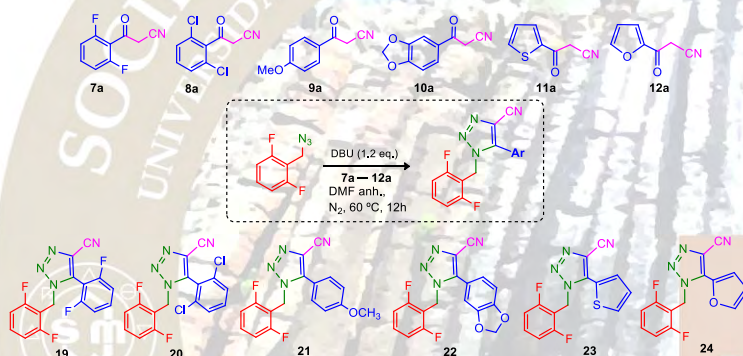


Fig. 3: Obtención de triazoles trisustituidos vía One-Pot entre 2,6-difluorobencilazida y diversos β -cetonitrilos.

Posteriormente se realizó el estudio para así encontrar las condiciones idóneas de hidrólisis (ácida y básica) obteniendo buenos resultados con los diversos protocolos⁵⁻⁸, sin embargo el protocolo con mayores beneficios fue el **5** (**Fig. 4**).

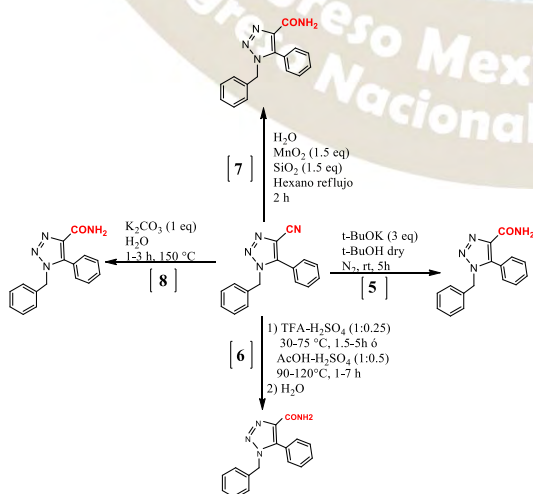


Fig. 2: Protocolos diversos para llevar a cabo la hidrólisis de los respectivos nitrilos.

Metodología

Antes de llevar a cabo estos experimentos, primero se obtuvieron los alcoholes a partir de los respectivos aldehídos.

La obtención de los 1,2,3-triazoles se llevó a cabo conforme al siguiente procedimiento: En un matraz redondo equipado con agitación magnética y atmósfera inerte se disolvieron 1.0 mmol de la 2,6-Difluorobencilazida en 1.0 mL de DMF anhidra. La mezcla de reacción se agitó magnéticamente a 60 °C por 15 min. Entonces se adicionaron 1.2 eq. del β -cetonitrilo correspondiente y 1.2 eq. de DBU. La reacción continuó bajo las mismas condiciones por 1.5 h. Después de este tiempo la mezcla de reacción se llevó a temperatura ambiente y se adicionaron 8 mL de agua corriente lavando la fase acuosa con 2 mL de acetato de etilo (x3). La fase orgánica se secó sobre sulfato de sodio anhidro evaporando el disolvente a presión reducida. El crudo de reacción se purificó por cromatografía por columna aislando los productos puros correspondientes los cuales fueron caracterizados por RMN. Para el proceso de amidación se llevaron estudios de diversos protocolos, todos ellos en matraz redondo equipado con agitación magnética y atmósfera inerte. Posterior a cada reacción se adicionaron 8 mL de agua corriente lavando la fase acuosa con 2 mL de acetato de etilo (x3). La fase orgánica se secó sobre sulfato de sodio anhidro evaporando el disolvente a presión reducida. El crudo de reacción se purificó por cromatografía por columna aislando los productos puros correspondientes los cuales fueron caracterizados por RMN.

Conclusiones

Se desarrolló el primer método de obtención de análogos de Rufinamida a partir de alcoholes, mediante la cicloadición azida-enolato (Cicloadición de Dimroth) bajo condiciones suaves de reacción (uso de DBU como base) vía una reacción One-Pot/Multicomponentes y posterior proceso de amidación en diversos medios. Este estudio permitirá la obtención versátil, fácil y sencilla de este tipo de compuestos altamente apreciados en la química medicinal.

Referencias

- 1) (a) Kolb, H. C.; Sharpless, K. B. *Drug Discovery Today*, 2003, 8, 1128–1137. (b) Thirumurugan, P.; Matusiuk, D.; Jozwiak, K. *Chem. Rev.* 2013, 113, 4905–4979. (c) Amblard, F.; Cho, J. H.; Schinazi, R. F. *Chem Rev.* 2009, 109, 4207–4220.
- 2) (a) Wheless, J.W.; Vazquez, B. *Epilepsy Curr.* 2010, 10, 1-6. (b) Deeks, E. D.; Scott, L. J. *CNS Drugs* 2006, 20, 9, 751-760. (c) Kessler, S. K.; McCarthy, A.; Cnaan, A.; Dlugos, D. J. *Epilepsy Res.* 2015, 112, 18-26. (d) Olson, H. E.; Loddenkemper, T.; Vendrame, M.; Poduri, A.; Takeoka, M.; Bergin, A. M.; Libenson, M. H.; Duffy, F. H.; Rotenberg, A.; Coulter, D.; Bourgeois, B.F.; Kothare, S.V. *Epilepsy Behav.* 2011, 20, 344–348. (e) Kluger, G.; Glauser, T.; Krauss, G.; Seeruthun, R.; Perdomo, C.; Arroyo, S. *Acta Neurol.Scand.* 2010, 122, 202–208. (f) Glauser, T.; Kluger, G.; Sachdeo, R.; Krauss, G.; Perdomo, C.; Arroyo, S. *Neurology.* 2008, 70, 1950-1958.
- 3) Shen, J.; Yang, D.; Liu, Y.; Qin, S.; Zhang, J.; Sun, J.; Liu, C.; Liu, C.; Zhao, X.; Chu, C.; Liu, R. *Org.Lett.* 2014, 16, 350–353.
- 4) González-Calderón, D.; Aguirre- De Paz, J. G.; González-González, C. A.; Fuentes-Benites, A.; González-Romero, C. *Tetrahedron Lett.* 2015, 56, 1713-1715.
- 5) G. C. Midya, A. Kapat, S. Maiti, and J. Dash. *JOC.* 2015, 8, 4148-4151.
- 6) J. N. Moorthy and N. Singhal. *JOC.* 2005, 70, 1926-1929.
- 7) K. T. Liu, M. H. Shih, H. Wen Huang, C. J. Hu. *Synthesis* 1988, 9, 715-717.
- 8) T. Tu, Z. Wang, Z. Liu, X. Feng and Q. Wang. *Green Chem.* 2012, 14,921

ESTUDIO Y DESARROLLO DE UN NUEVO MÉTODO DE OBTENCIÓN DE ÁCIDOS CARBOXÍLICOS A PARTIR DE α -BROMOARILCETONAS VÍA SALES DE PIRIDONIO

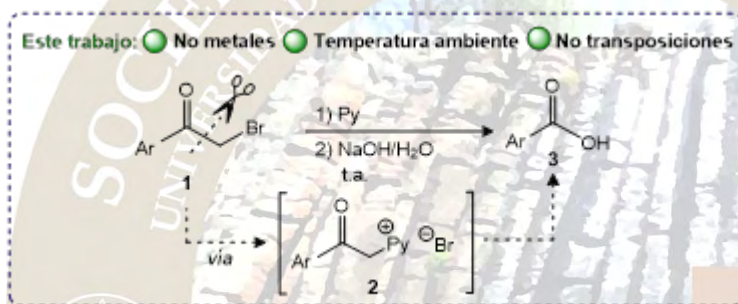
José Aguirre-De Paz, Mariela Crisell Villarejo-Sáenz, Aydeé Fuentes-Benites, Davir González-Calderón* y Carlos González-Romero*

¹ Departamento de Química Orgánica, Facultad de Química, Universidad Autónoma del Estado de México, Paseo Colón/Paseo Tollocan s/n, Toluca, Estado de México, 50120, México.

Correspondencia: jaguirred874@alumno.uaemex.mx (J. G. Aguirre- de Paz), cgonzalezr@uaemex.mx (C. González-Romero) y qfb_dgonzalez@yahoo.com.mx (D. González-Calderón)

Resumen:

Se desarrolló una metodología sintética para la conversión directa de α -bromoarilcetonas **1** a derivados de ácido benzoico **3** vía bromuro de fenacil piridonio **2**. La escisión eficiente del enlace C(CO)-C(alquil) fue promovido por un sistema NaOH/H₂O. La ausencia de catalizadores metálicos a temperatura ambiente, así como ausencia de transposiciones de las especies intermedias se destacan en este trabajo. Los rendimientos de reacción varían de buenos a excelentes.

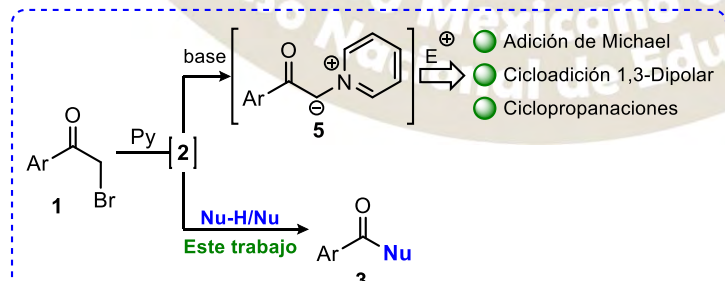


Esquema 1. Método general propuesto para la obtención de ácidos carboxílicos a partir de α -bromoarilcetonas.

INTRODUCCIÓN

La química y la versatilidad de cetonas se distinguen por su ruptura de enlace C-H y C-O, lo que ha permitido que estos compuestos sean productos intermedios convencionales en la síntesis orgánica. Sin embargo, la obtención de grupos funcionales a través de la ruptura de enlace C(CO)-C(CH₂) es muy limitado y se ha convertido en un enorme desafío para los químicos. Con los años, las reacciones como el reordenamiento de Favorskii,^[1] la reacción del haloformo,^[2] la reacción de Baeyer-Villiger,^[3] la reacción Haller-Bauer^[4] y la reacción de Schmidt^[5] han sido consideradas metodologías excepcionales y únicas en la literatura para estos propósitos.

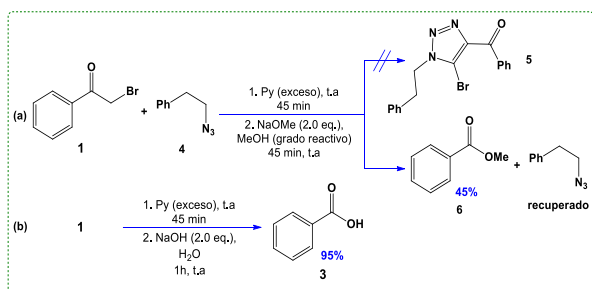
Las α -bromocetonas **1** (Esquema 2) son compuestos fácilmente accesibles^[6] y su activación como *N*-iluros **5** (nucleófilos) se ha estudiado ampliamente^[7] incluyendo el uso de OH⁻ aq. como base.^[8] La reacción de



Esquema 2. Formación *in-situ* de los *N*-iluros **5** (nucleófilo) representa el comportamiento principal del bromuro de fenacil piridonio **2** en condiciones básicas, una estrategia sintética muy común en la química orgánica.

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

adición de Michael,^[9] la cicloadición 1,3-dipolar,^[10] o las ciclopropanaciones^[11] son algunas de las reacciones versátiles de tales compuestos. Aquí se describe la conversión directa de **1** a **3** ácidos carboxílicos a través de una escisión del enlace C(CO)-C(CH₂) a través del bromuro de fenacil piridonio **2**.

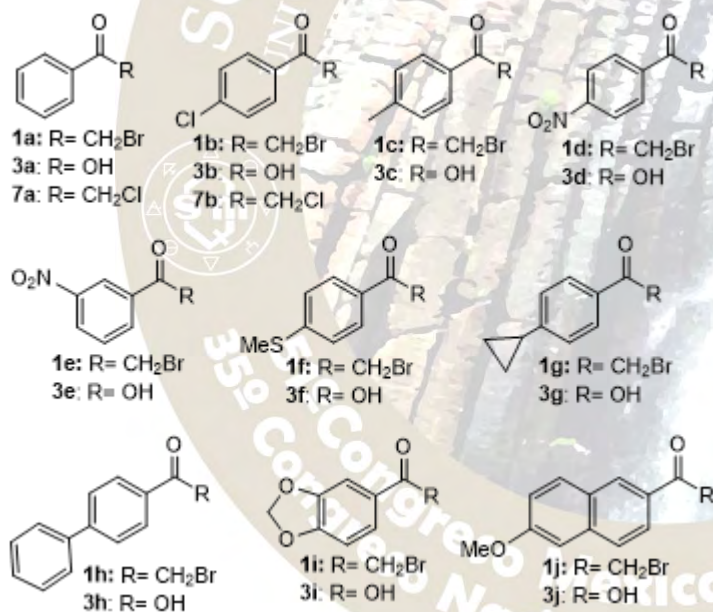
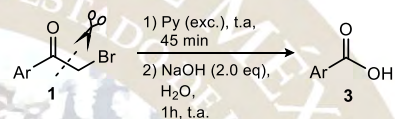


Esquema 3.

Alentados por estos resultados, se decidió investigar otra posibilidad: la síntesis de ácidos carboxílicos usando un sistema de NaOH/ H₂O. Claramente, un posterior tratamiento con HCl aq. era necesario para obtener el correspondiente ácido benzoico **3** con buenos rendimientos. Los datos de la Tabla 1 indican los rendimientos de reacción obtenidos, respecto a los ácidos carboxílicos sintetizados.

Durante uno de nuestros proyectos de investigación en curso, centrado en el desarrollo de nuevas metodologías para la síntesis de 1,2,3-triazoles,^[12] tratamos de llevar a cabo una cicloadición 1,3-dipolar azida-iluro *via* *N*-iluros a partir de α -bromocetonas. En esta etapa, nos dimos cuenta de que cuando se utilizó una solución metanólica de metóxido de sodio (2.0 eq.) (Esquema 3), se obtuvo benzoato de metilo **6** en rendimientos bajos (45%) en lugar de cualquier producto de cicloadición (la alquil azida **5** se mantuvo intacta).

Tabla 1: Conversión directa de α -bromocetonas **1** a derivados de ácido benzoico **3**.



Ent ry	α - Bromoceto na	Ácido	Rendimie nto (%) ^[a]
1	1b	3b	94
2	1c	3c	94
3	1d	3d	95
4	1e	3e	74
5	1f	3f	80
6	1g	3g	87
7	1h	3h	93
8	1i	3i	85
9	1j	3j	91
10 ^[b]	7a	3a	92
11 ^[b]	7b	3b	90

METODOLOGÍA

En un matraz redondo de 10 mL se disolvió la α -bromoarilcetona (~1 eq.) en piridina anhidra (2 mL/ mmol). La mezcla de reacción se agitó magnéticamente a temperatura ambiente durante 45 min observándose la precipitación del bromuro de fenacilpiridonio. Entonces se agregó hidróxido de sodio (2.0 eq.) disueltos en agua desionizada (~1.5 mL; 1.33 M) manteniendo la agitación por 1 h a temperatura ambiente observándose en todos los casos un viraje de color beige (mezcla heterogénea) a rojo (mezcla homogénea) de la reacción. Después de este tiempo se agregó HCl 1N (~12 mL) agitando vigorosamente por 1 min antes de lavar con AcOEt (3x5 mL). La fase orgánica se secó sobre

^[a] Los rendimientos se refieren a los compuestos puros cromatográficamente aislados.

^[b] Estas reacciones se realizaron a 60 °C antes de la adición de la base.

sulfato de sodio (Na_2SO_4) y el disolvente se evaporó a presión reducida. El crudo se purificó por cromatografía en columna usando un sistema de elución Hex/AcOEt en distintas proporciones. Todos los productos finales fueron completamente identificados por ^1H - y ^{13}C -RMN

CONCLUSIONES

Se ha desarrollado un método sencillo y eficaz para obtener derivados de ácido benzoico a partir de alfa-halocetonas vía haluro de fenacil piridonio, con buenos rendimientos de reacción. La escisión eficiente del enlace $\text{C}(\text{CO})\text{—C}(\text{alquil})$ fue promovido por un sistema $\text{NaOH}/\text{H}_2\text{O}$. La presencia de sustituyentes electroattractores o electrodonadores en las α -haloarilcetonas no afecta el rendimiento global de la reacción.

REFERENCIAS

- (a) J. J. Li, Favorskii rearrangement, in: Name Reactions, A Collection of Detailed Mechanisms and Synthetic Applications, 5th Ed., Springer International Publishing, Switzerland, **2014**, pp. 239–242. DOI: 10.1007/978-3-319-03979-4_100. (b) F. G. Bordwell, M. W. Carlson, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 3370–3377. (c) H. Takeshita, H. Kawakami, Y. Ikeda, A. Mori, *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 6490–6492. (d) E. Lee, C. H. Yoon, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1994**, 479–481.
- R. M. Bain, C. J. Pulliam, S. A. Raab, R. G. Cooks, *J. Chem. Educ.* **2016**, *93*, 340–344.
- (a) J. J. Li, Baeyer–Villiger oxidation, in: Name Reactions, A Collection of Detailed Mechanisms and Synthetic Applications, 5th Ed., Springer International Publishing, Switzerland, **2014**, p. 12. DOI: 10.1007/978-3-319-03979-4_6. (b) M. Uyanik, K. Ishihara, *ACS Catal.* **2013**, *3*, 513–520. (c) Y. Imada, H. Iida, S. I. Murahashi, T. Naota, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 1704–1706.
- (a) J. J. Li, Haller–Bauer reaction, in: Name Reactions, A Collection of Detailed Mechanisms and Synthetic Applications, 5th Ed., Springer International Publishing, Switzerland, **2014**, p. 299. DOI: 10.1007/978-3-319-03979-4_126. (b) K. Ishihara, T. Yano, *Org. Lett.* **2004**, *6*, pp. 1983–1986.
- (a) J. J. Li, Schmidt rearrangement, in: Name Reactions, A Collection of Detailed Mechanisms and Synthetic Applications, 5th Ed., Springer International Publishing, Switzerland, **2014**, pp. 539–540. DOI: 10.1007/978-3-319-03979-4_244. (b) H. F. Motiwala, C. Fehl, S. W. Li, E. Hirt, P. Porubsky, J. Aubé, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, pp. 9000–9009.
- (a) H. V. Rajesh, D. P. Hitesh, *Tetrahedron* **2014**, *70*, 3949–3961. (b) A. W. Erian, S. M. Sherif, H. M. Gaber, *Molecules* **2003**, *8*, 793–865. (c) N. De Kimpe, R. Verhé, Synthesis and reactivity of α -halogenated ketones, in: α -Haloketones, α -Haloaldehydes and α -Haloimines, John Wiley & Sons, Inc., Chichester, UK. **1988**.
- (a) J. Jacobs, E. Van Hende, S. Claessens, N. De Kimpe, *Curr. Org. Chem.* **2011**, *15*, 1340–1362. (b) A. Kakehi, *Heterocycles* **2012**, *85*, 1529–1577. (c) H. J. Koh, K. L. Han, H. W. Lee, I. Lee, *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 4706–4711. (d) Y. Fu, H. J. Wang, S. S. Chong, Q. X. Guo, L. Liu, *J. Org. Chem.* **2009**, *74*, 810–819. (e) Z. Dega-Szafran, G. Schroeder, M. Szafran, A. Szwajca, B. Łeska, M. Lewandowska, *J. Molecular Struct.* **2000**, *555*, 31–42. (f) M. Szafran, A. Szwajca, B. Łeska, G. Schroeder, Z. Dega-Szafran, *J. Molec. Struct.* **2002**, *643*, 55–68. (g) W. G. Phillips, K. W. Ratts, *J. Org. Chem.* **1970**, *35*, 3144–3147. (h) D. S. Allgäuer, P. Mayer, H. Mayr, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 15216–15224 and references therein.
- I. I. Druta, M. A. Andrei, C. I. Ganj, P. S. Aburel, *Tetrahedron* **1999**, *55*, 13063–13070.
- (a) Y. Han, J. Chen, L. Hui, C. G. Yan, *Tetrahedron* **2010**, *66*, 7743–7748, (b) D. S. Allgäuer, H. Mayr, *Eur. J. Org. Chem.* **2013**, 6379–6388. (c) F. Kröhnke, W. Zecher, J. Curtze, D. Drechsler, K. Pflegar, K. E. Schnalke, W. Weis, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1962**, *1*, 626–632.
- (a) J. Brioché, C. Meyer, J. Cossy, *Org. Lett.* **2015**, *17*, 2800–2803. (b) X. Xu, M. P. Doyle, *Acc. Chem. Res.* **2014**, *47*, 1396–1405. (c) R. Liu, X. Wang, J. Sun, C. G. Yan, *Tetrahedron Lett.* **2015**, *56*, 6711–6714.
- (a) S. Matsumura, R. Takagi, S. Kojima, K. Ohkata, M. Abe, *Heterocycles* **2010**, *81*, 2479–2495. (b) J. Banothu, S. Basavoju, R. Bavantula, *J. Heterocyclic Chem.* **2015**, *52*, 853–860.
- (a) D. González-Calderón, A. Fuentes-Benites, E. Díaz-Torres, C. A. González-González, C. González-Romero, *Eur. J. Org. Chem.* **2016**, 668–672. (b) D. González-Calderón, I. Santillán-Iniesta, C. A. González-González, A. Fuentes-Benites, C. González-Romero, *Tetrahedron Lett.* **2015**, *56*, 514–516. (c) D. González-Calderón, J. G. Aguirre-De Paz, C. A. González-González, A. Fuentes-Benites, C. González-Romero, *Tetrahedron Lett.* **2015**, *56*, 1713–1715.

USO DE AMINOÁCIDOS EN LA SÍNTESIS DE PIRROLES

J. Alfredo Vázquez Martínez,¹ Lynay Santacruz Gutiérrez² y Diego F. Madroño Carvajal¹

¹Departamento de Q. Orgánica, Facultad de Química, UNAM, Ciudad Universitaria, 04510, CDMX

²Departamento de Química, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad de Nariño, San Juan Pasto, Colombia

joseavm@unam.mx

Resumen

Los pirroles son compuestos heterocíclicos privilegiados, cuyo núcleo se encuentra ampliamente distribuido en productos tanto de origen natural como sintético. Ejemplos de tales pirroles son el funebral, compuesto aislado de la planta *Quararibea funebris* que crece en el estado mexicano de Oaxaca y la pirralina, compuesto que se forma durante el procesado de alimentos. Se presenta la síntesis y caracterización estructural de pirroles a partir de glucosa y los aminoácidos glicina, leucina y lisina, así como la bencilamina.

Introducción

Los pirroles son compuestos heterocíclicos privilegiados, cuyo núcleo se encuentra ampliamente distribuido en productos tanto de origen natural como sintético. Ejemplos de tales pirroles son el funebral (1),¹ compuesto aislado de la planta *Quararibea funebris* que crece en el estado mexicano de Oaxaca y que se utiliza en medicina tradicional como antipirético, antitumoral, para el tratamiento de desórdenes menstruales y como aditivo que da olor y sabor a bebidas tradicionales preparadas con base en chocolate. Otro ejemplo lo constituye la pirralina (2),^{2,3} compuesto que al igual que el hidroximetilfurfural (HMF, 1) se forma durante el procesado de alimentos mediante la reacción de hexosas y aminoácidos.

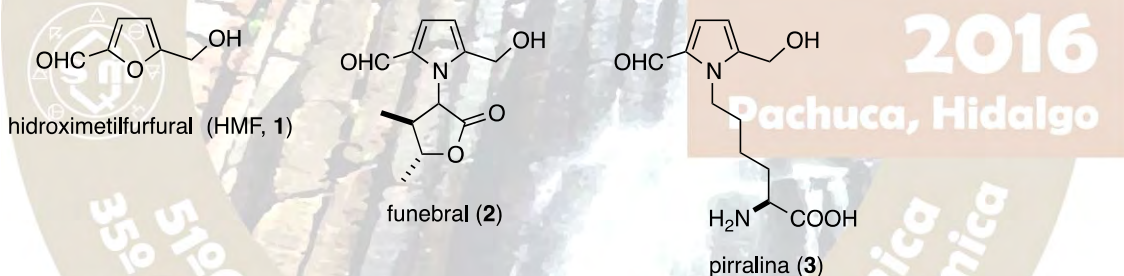


Figura 1. Estructuras del hidroximetilfurfural (HMF, 1), funebral (2) y pirralina (3).

En 2015, Koo⁴ reportó la síntesis de pirroles con el mismo patrón de sustitución en el anillo aromático que el HMF, el funebral y la pirralina mediante el calentamiento de glucosa y aminas en DMSO anh. como disolvente en presencia de ácido oxálico.

Exposición

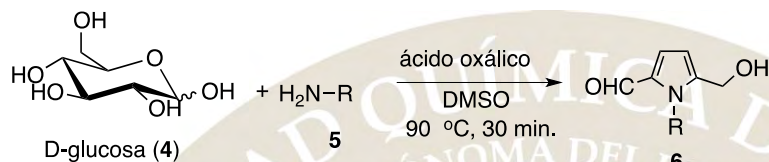
Debido a la importancia creciente en el estudio de la formación de pirroles a partir de hexosas y aminoácidos, tanto en el procesado de alimentos, como en el cuerpo humano, es importante el desarrollo de métodos de síntesis sencillos, que permitan obtener pirroles con el patrón de sustitución de los compuestos que aparecen en la Figura 1. Recientemente, la pirralina ha sido identificada en el organismo (principalmente ojos) de individuos con un nivel alto de glucosa en la sangre, y el disponer de métodos de síntesis que permitan su obtención de manera rápida es conveniente. Por tal motivo, se planteó el siguiente objetivo general:

- Llevar a cabo la síntesis de pirroles a partir de glucosa y los aminoácidos glicina, leucina y lisina como se muestra en la Tabla 1.

Discusión de resultados

Con base en la metodología del artículo mencionado anteriormente, en un primer ensayo se probó la reacción entre glucosa (**4**) y bencilamina (**5a**) con el fin de familiarizarse con la reacción mostrada en la Tabla 1, para posteriormente probarla con los aminoácidos. La reacción se logró reproducir obteniéndose un 40% de rendimiento, y el pirrol obtenido se caracterizó por RMN ^1H y ^{13}C y EM. Es importante mencionar que el experimento requiere un control riguroso de la temperatura y el tiempo de reacción, ya que de lo contrario, además de obtener el producto deseado, se obtienen cantidades variables de hidroximetilfurfural (HMF, **1**) producto de la ciclodeshidratación de la glucosa.

Tabla 1. Reacción general para la síntesis de pirroles a partir de glucosa y aminas.



Amina	R	%
bencilamina (5a)		6a 40
glicina (5b)		6b 38
leucina (5c)		6c 35
lisina (5d)		6d 30

Una vez que se obtuvo el pirrol **6a**, se utilizaron las mismas condiciones para la obtención de los pirroles **6b-d**. En el caso de **6b** y **6c** los aminoácidos se utilizaron en forma de clorhidratos, los cuales fueron preparados a partir del correspondiente aminoácido libre y MeOH/SOCl₂. Para el caso del aminoácido lisina, en grupo carboxilo y el grupo alfa-amino fueron protegidos en forma de oxazaborolidinona haciendo reaccionar el aminoácido libre con 9-BBN.⁵

Materiales y Métodos

Ejemplo de la reacción de glucosa con aminas. Preparación de **6a** (1-bencil-5-(hidroximetil)-1*H*-pirrol-2-carbaldehído)

A una solución de glucosa (360 mg, 2 mmol) en DMSO anhidro (1.5 mL) bajo atmósfera de nitrógeno, se adicionó bencilamina (218 μL , 2 mmol) y ácido oxálico (198 mg, 2 mmol). La mezcla resultante se calentó a 90° C por 30 min., se enfrió a temperatura ambiente y se adicionó H₂O (5 mL). Se extrajo con AcOEt (3 x 10 mL); los extractos orgánicos se juntaron, se lavaron con agua y NaCl sat., se secó sobre Na₂SO₄ anh. y se concentró al vacío. El residuo se purificó mediante cromatografía en columna de sílica gel, eluyendo con Hex/AcOEt 7:3. Se obtuvieron 86 mg de un aceite de color amarillo con un rendimiento de 40%. ^1H RMN (400 MHz, CDCl₃) δ = 9.48 (s, 1H), 7.29-7.18 (m, 3H), 6.98-6.95 (m, 2H), 6.93 (d, 1H), 6.28 (d, 1H), 5.71 (s, 2H), 4.52 (s, 2H), 2.23 (s, 1H). ^{13}C RMN (400 MHz, CDCl₃) δ = 179.9, 142.3, 137.8, 132.7, 128.8, 127.4, 126.1, 124.6, 110.8, 56.6, 48.6.

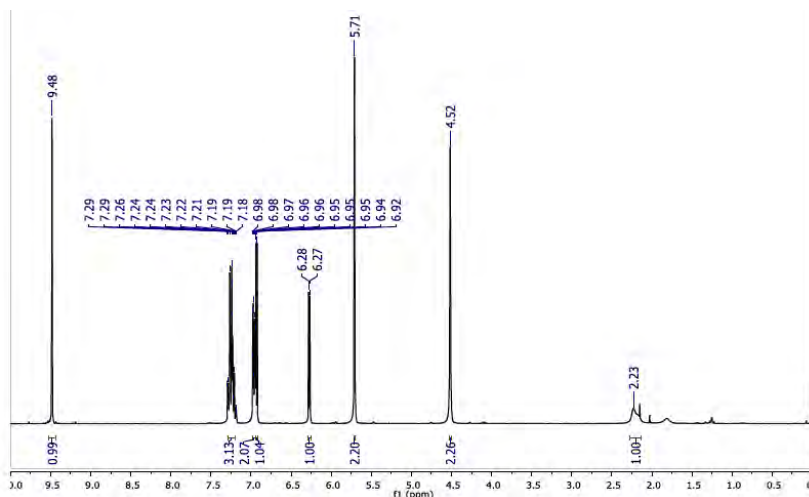


Figura 2. Espectro de RMN ^1H del pirrol **6a**.

Conclusiones

- Se llevó a cabo de manera satisfactoria la síntesis del pirrol derivado de glucosa y bencilamina, así como de los derivados de glucosa y los aminoácidos protegidos glicina, leucina y lisina.
- Si bien los rendimientos son modestos, el procedimiento permite obtener en una sola operación los pirroles con el patrón de sustitución presente en varios pirroles bioactivos y que no son fáciles de obtener mediante reacciones de sustitución sobre el núcleo de pirrol.
- La desprotección del pirrol **6d**, permitió obtener con facilidad a la pirralina, compuesto presente tanto en alimentos procesados, como en el organismo de pacientes diabéticos, sobre todo en los ojos.
- Actualmente se estudia el uso de esta metodología para la síntesis de pirroles con mayor complejidad estructural.

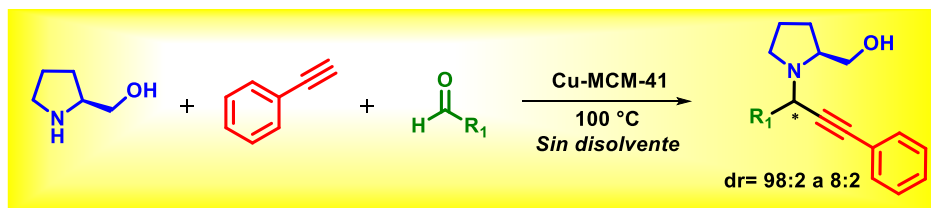
Bibliografía

- (1) Dong, Y.; Pai, N. N.; Ablaza, S. L.; Yu, S. X.; Bolvig, S.; Forsyth, D. A.; Le Quesne, P. W. *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 2657-2666.
- (2) Paul, R. G.; Avery, N. C.; David A. Slatter, D. A.; Trevor J. Sims, T. J.; Bailey, A. J. *Biochem. J.* (1998) 330, 1241-1248.
- (3) Lerche, H.; Pischetsrieder, M.; Severin, T. *J. Agric. Food Chem.* **2002**, *50*, 2984-2986.
- (4) Adhikary, N. D.; Kwon, S.; Chung, W.; Koo, S. J. *Org. Chem.* **2015**, *80*, 7693-7701.
- (5) Sánchez, A.; Calderón, E.; Vazquez, A. *Synthesis* **2013**, *45* (10), 1364-1372.

Cortezano Arellano Omar¹, Negrón Silva Guillermo Enrique^{1*}

¹ 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



A través de una reacción de tres componentes (MCR) catalizada por Cu-MCM-41, se describe una síntesis rápida, eficiente, estereoselectiva y en buenos rendimientos de propargilaminas cuya importancia radica en ser intermediarios sintéticos para la preparación de numerosos productos naturales. La mayoría de las reacciones se llevaron a cabo sin disolvente, salvo la del acetaldehído que fue en solución acuosa.

Introducción

Las propargilaminas han sido ampliamente utilizadas como fragmentos sintéticos para la síntesis total de algunos productos naturales y de compuestos biológicamente activos.¹ Adicionalmente, algunos derivados de propargilamina muestran actividad terapéutica importante como el caso particular del compuesto PF9601N (figura 1) que presenta excelentes propiedades neuroprotectoras para el tratamiento de la enfermedad de Parkinson.²

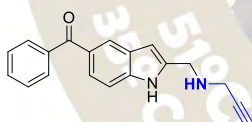
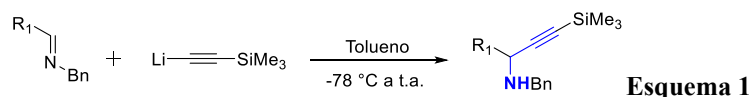


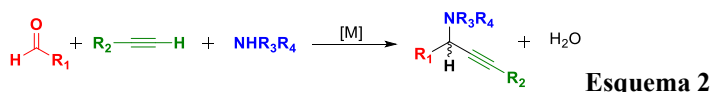
Figura 1: Estructura de PF9601N

Tradicionalmente las propargilaminas son preparadas a partir de la adición de carbaniones hacia los enlaces C=N de iminas.³ Debido a la baja acidez del grupo C-H acetilénico, es necesario utilizar especies organometálicas de litio y magnesio principalmente. (Esquema 1)



La primordial desventaja de utilizar sales alquino-metálicas para la preparación de propargilaminas, es la cantidad estequiométrica necesaria del reactivo organometálico. Adicionalmente, el uso de reactivos sensibles a la humedad como los de Grignard y de litio, requieren de un control estricto en las condiciones de reacción y desde luego, de una atmósfera inerte. En consecuencia, se requiere de una ruta suave y de economía atómica⁴ más eficiente hacia la síntesis de propargilaminas.

La reacción-A³ es una reacción de multicomponentes que permite la preparación de propargilaminas a partir de aldehídos, aminas y alquinos terminales en un procedimiento *one-pot* empleando un catalizador con un metal de transición y generando agua como único subproducto. (Esquema2)



El primer trabajo aplicando la reacción A³ se reportó en 1998 por el grupo de Dax⁵ describiendo la síntesis de propargilaminas en fase sólida de tres componentes tipo Mannich. A partir de este reporte inicial, diversos complejos y ligantes con metales de transición de Cu,⁶ Ir,⁷ y Au⁸ principalmente.

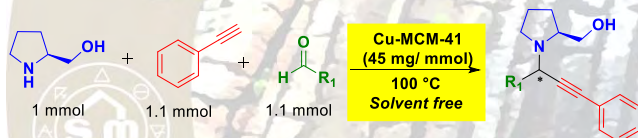
Recientemente el uso de sílicas mesoporosas (MCM-41) dopadas con metales como catalizador heterogéneo, ha demostrado ser eficiente en reacciones de transformación orgánica,⁹ incluyendo una síntesis racémica de propargilaminas catalizadas por Cu-MCM-41 nanoparticulado.¹⁰

La conciencia de la comunidad sintética hacia el medio ambiente, ha conducido a la búsqueda de métodos más eficientes y amigables para la síntesis química.¹¹

Metodología

Síntesis MCR diastereoselectiva catalizada por Cu-MCM-41 de las propargilaminas.

En un matraz de 5 mL con agitador magnético, se colocó 1.1 mmol de fenilacetileno, 1 mmol de *L*-prolinol, 1.1 mmol del aldehído correspondiente y 45 mg del catalizador Cu-MCM-41. La mezcla de reacción se calentó a 100 °C y se monitoreó por TLC hasta el consumo total del prolinol. (Esquema 3)



Esquema 3

Posteriormente, a la mezcla de reacción se adicionó 5 mL de EtOAc, se centrifugó a 2500 rpm durante 10 minutos y el disolvente se evaporó a presión reducida. El crudo de reacción se utilizó directamente para determinar la relación diastereomérica (dr) por medio de la RMN ¹H al comparar el valor de las integrales de cada hidrógeno de los nuevos centros asimétricos generados en cada una de las reacciones.

Discusión y Resultados

En la Tabla 1 se resumen los resultados obtenidos de acuerdo a nuestro protocolo establecido.

Ensayo	R ₁	Rendimiento químico	Relación diastereomérica (d.r.)
1		65%	9:1
2		82%	86:14
3		75%	98:2
4		45%	8:2

(Solución al 60% en H₂O)

Tabla 1

Hasta ahora la reacción se ha realizado con cuatro aldehídos comercialmente disponibles y se ha obtenido en buenos rendimientos químicos. Se encontró una diastereoselectividad alta con aldehídos de cadena abierta como el ensayo 2 y de forma inesperada, dicha reacción también procedió en presencia de agua y de modo diastereoselectivo (ensayo 4). Tal resultado, es un aliciente para seguir explorando esta reacción bajo condiciones acuosas con nuestro protocolo establecido.

Conclusiones

Se logró establecer una metodología simple y eficiente para la síntesis diastereoselectiva de propargilaminas catalizada por el material sólido Cu-MCM-41. El producto de reacción con el acetal del acetaldehído merece una mención especial, ya que la reacción ocurrió en agua y la propargilamina generada constituye un síntón muy versátil para su mayor funcionalización.

Agradecimientos

Nuestro más sincero agradecimiento a la UAM-Azcapotzalco por las facilidades brindadas para la realización de este proyecto y a CONACyT por el apoyo económico otorgado (proyecto No. 181448). Agradecemos también al grupo de trabajo de la Dra. Deyanira Ángeles Beltrán por el catalizador Cu-MCM-41 proporcionado para llevar a cabo estos estudios

Referencias

1. (a) Jiang, B.; Xu, M. *Angew. Chem., Int. Ed* **2004**, *43*, 2543.; (b) Fleming, J. J.; Du Bois, J. J. *Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 3926.
2. Unzeta, M.; Sanz, E. In *International review of neurobiology*; Elsevier Inc., **2011**; Vol. 100, pp. 217.
3. (a) Bloch, R. *Chem. Rev.* **1998**, *98*, 1407.; (b) Enders, D.; Reinhold, U. *Tetrahedron: Asymmetry* **1997**, *8*, 1895.; (c) Blanchet, J.; Bonin, M.; Micouin, L. *Org. Prep. Proced. Int.* **2002**, *34*, 467.
4. (a) Trost, B. *Angew. Chem., Int. Ed.* **1995**, *34*, 259. (b) Trost, B. M. *Science* **1991**, *254*, 1471.
5. McNally, J.; Youngman, M.; Dax, S. *Tetrahedron Lett.* **1998**, *39*, 967.
6. (a) Bisai, A.; Singh, V. K. *Org. Lett.*, **2006**, *8*, 2405.; (b) Cardoso, F.S.P.; Abboud, K.; Aponick, A. *J. Am. Chem. Soc.*, **2013**, *135*, 14548. ; (c) Gommermann, N.; Koradin, C.; Polborn, K.; Knochel, P. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2003**, *42*, 5763.; (d) Lu, T. C. Johnstone.; Arndtsen, B. A. *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, *131*, 11284.
7. (a) Sakaguchi, S.; Kubo, T.; Ishii, Y. *Angew. Chem., Int. Ed* **2001**, *40*, 2534.; (b) Fischer, C.; Carreira, E. M. *Org. Lett.* **2001**, *3*, 4319.
8. (a) Lo, V. K. Y.; Liu, Y.; Wong, M.-K.; Che, C.-M. *Org. Lett.*, **2006**, *8*, 1529.; (b) Bauer, J. T.; Hadfield, M. S.; Lee, A.-L. *Chem. Commun.* **2008**, *5*, 6405.; (c) Graf, T. A.; Anderson, T. K.; Bowden, N. B. *Adv. Synth. Catal.* **2011**, *353*, 1033.
9. Zang, J.; Yunjie, D.; Li, Y.; Tao, W.; Yuan, L.; Leifeng, G.. *Catal. Commun.* **2014**, *51*, 24.
10. Abdollahi-Alibeik, M.; Moaddeli, A. *RSC Adv.*, **2014**, *4*, 3975.
11. Anastas, P. T.; Warner, J. C. *Green Chemistry: Theory and Practice*; Oxford University Press: Oxford 1998.

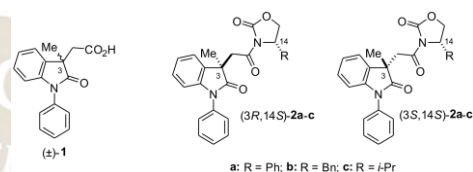
DETERMINACIÓN DE LA CONFIGURACIÓN ABSOLUTA DE 2-OXAZOLIDINONAS CON
OXINDOLES QUIRALES MEDIANTE RMN DE ^1H .

Erick Alfredo Zúñiga-Estrada, Myriam Meléndez-Rodríguez, **Oscar Rodolfo Suárez-Castillo**, Luis Enrique Castelán-Duarte.

Área Académica de Química, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, Mineral de la Reforma, Hidalgo, 42184 México.

osuarez@uaeh.edu.mx

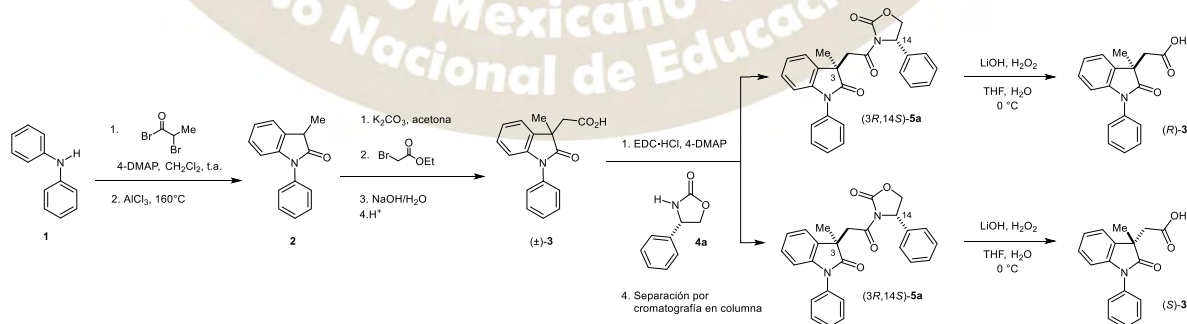
Se describe la síntesis de los pares de indolioxazolidinonas diastereoisoméricas **2a-c** y la asignación de su configuración absoluta mediante RMN de ^1H evidenciando el potencial uso de **1** como reactivo de derivación quiral (RDQ) para la determinación de la configuración absoluta de 2-oxazolidinonas quirales.



Debido a que la quiralidad influye en numerosos aspectos del funcionamiento de los organismos vivos, ésta juega un papel muy importante en la industria farmacéutica y en la medicina.¹ Por esto, los químicos requieren de métodos de análisis estructural sencillos que permitan deducir la configuración absoluta de compuestos quirales. La Resonancia Magnética Nuclear (RMN) ha tenido un gran auge en los últimos años en el análisis de la quiralidad molecular mediante el uso de reactivos de derivación quiral (RDQ).²

Las 2-oxazolidinonas quirales son compuestos versátiles que se usan frecuentemente en síntesis asimétrica,^{3a,b} algunos ejemplos lo constituyen la síntesis de β -lactamas, aminoácidos no proteínogénicos y antibióticos. Así también, las oxazolidinonas son una nueva clase de antibióticos totalmente sintéticos, por lo que al no ser de origen natural no se han desarrollado genes de resistencia. Los laboratorios Eli Lilly (1987) desarrollaron estos antibióticos a partir de moléculas inhibitorias de la monoaminooxidasa, en las que se vio un efecto antimicrobiano.⁴ Es así como el núcleo de oxazolidin-2-ona ha formado parte de la estructura base de un elevado número de compuestos con actividad antimicrobiana.

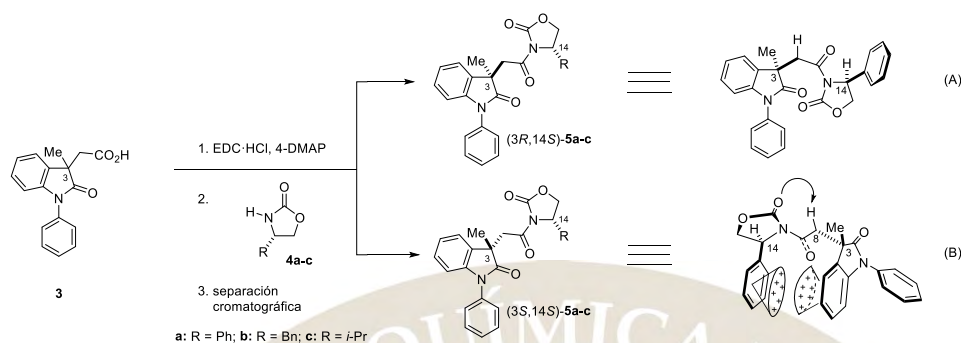
En nuestro grupo de investigación se ha llevado a cabo la síntesis y resolución del ácido 2-(1-fenil-3-metil-2-oxoindolil-3-il)acético (**3**) (Esquema 1) y se ha explorado su uso como RDQ en la asignación de la configuración absoluta de aminas primarias y alcoholes secundarios quirales con buenos resultados.^{5b} La resolución y determinación de la configuración absoluta de ambos enantiómeros del ácido **3** se llevó a cabo mediante RMN de ^1H siguiendo la metodología establecida en nuestro grupo de trabajo usando la (*S*)-4-fenil-2-oxazolidinona (**4a**) como RDQ (Esquema 1).^{5a}



Esquema 1.

Con base en estos antecedentes y considerando la importancia sintética y biológica de las oxazolidinonas, resultó interesante explorar el uso del ácido **3** como RDQ para la asignación de la configuración absoluta de oxazolidinonas quirales. Así, el racemato o los enantiómeros puros de **3** se trataron por separado con

cada una de las siguientes oxazolidinonas (*S*)-4-fenil-2-oxazolidinona (**4a**), (*S*)-4-bencil-2-oxazolidinona (**4b**) y (*S*)-4-isopropil-2-oxazolidinona (**4c**) obteniéndose los correspondientes pares de imidas diastereoisoméricas (*3R,14S*)- y (*3S,14S*)-**5a-c** (Esquema 2).



Esquema 2.

Al comparar y analizar los espectros de RMN de ^1H del par de imidas diastereoisoméricas **5a** se obtuvieron valores significativos de $\Delta\delta^{RS}$ ($\Delta\delta^{RS} = \delta^R - \delta^S$, donde *R* y *S* son los descriptores que aluden a la configuración del centro estereogénico en C3) para las señales correspondientes a los protones aromáticos H4-H7, H16-20 y a los protones metilénicos H8 (Figura 1). Los protones aromáticos mostraron valores de $\Delta\delta^{RS}$ positivos, siendo más evidente para H5 (+0.02), H7 (+0.14) y H16, H20 (+0.34 ppm). Por su parte para las imidas diastereoisoméricas (*3R,14S*)- y (*3S,14S*)-**5b** se obtuvieron también valores positivos destacando los correspondientes a los protones aromáticos H7 (+0.04), H17, H21 (+0.19) y H25 (+0.02) y a los protones bencílicos H15A (+0.27) y H15B (+0.38 ppm). En el caso de las imidas diastereoisoméricas **5c** se observaron diferencias significativas para los protones alifáticos H8, H13-17 (Figura 2) resaltando los valores de $\Delta\delta^{RS}$ positivos para los protones del fragmento isopropilo H15 (+0.33), H16 (+0.11) y H17 (+0.21 ppm). Algo que resulta especialmente interesante en las imidas **5c** es que en el diastereoisómero menos polar (*3R,14S*)-**5c** las señales de los metilos del fragmento isopropilo (H16, H17) y de los protones metilénicos H13A y H13B presenten el mismo desplazamiento químico, observándose en el espectro una señal doble para cada tipo de protones, mientras que en el diastereoisómero más polar (*3S,14S*)-**5c** dichas señales tienen diferente desplazamiento químico (Figura 2).

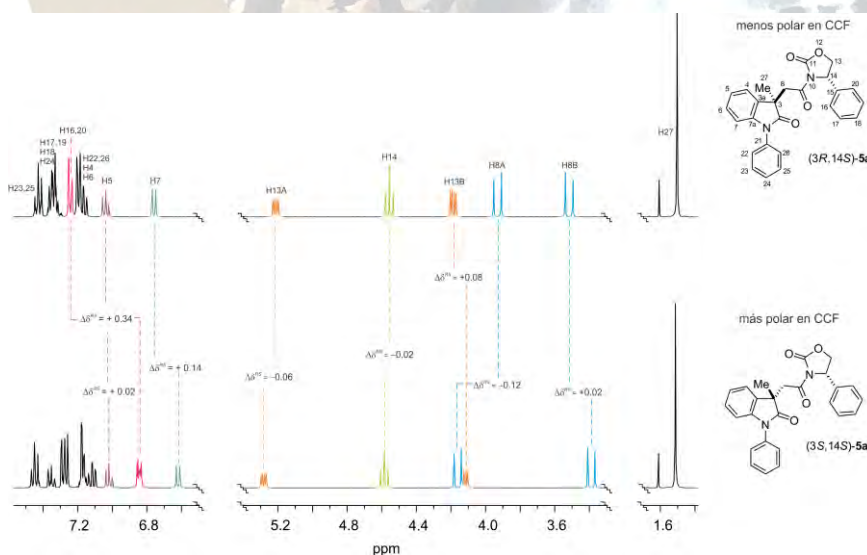


Figura 1. Diferencias de desplazamientos químicos para las imidas diastereoisoméricas (*3R,14S*)- y (*3S,14S*)-**5a**.

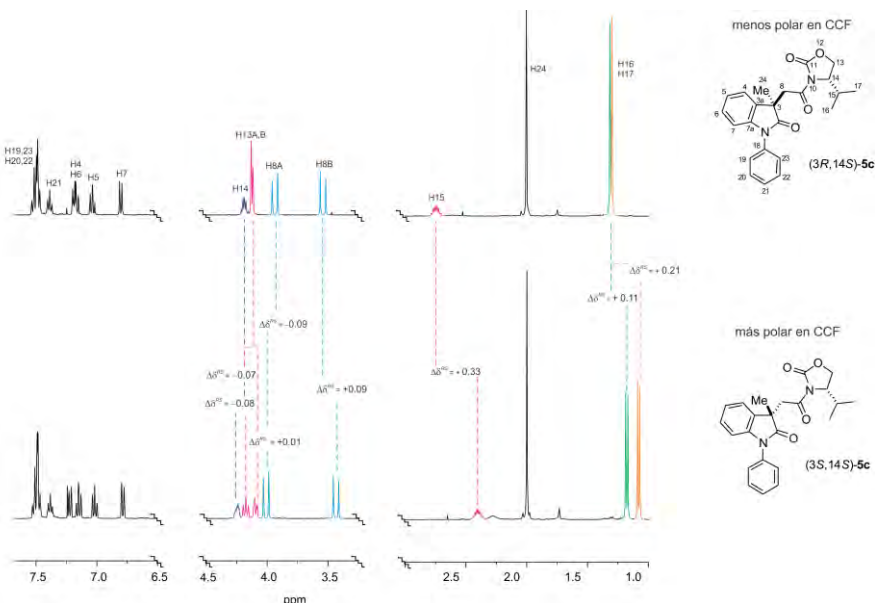


Figura 2. Diferencias de desplazamientos químicos para las imidas diastereoisoméricas (3*R*,14*S*)- y (3*S*,14*S*)-5c.

Los valores de $\Delta\delta^{RS}$ obtenidos para los tres pares de imidas diastereoisoméricas **5a-c** (Figura 3) y un modelo conformacional previamente establecido en nuestro grupo de investigación para imidas análogas^{5a,b} (Esquema 2) sugieren que en el diastereoisómero más polar (3*S*,14*S*)-**5a-c** (Esquema 2B) el fragmento *N*-feniloxindólico se orienta frente a los protones del sustituyente en C14 del fragmento oxazolidinona originando el desplazamiento de sus señales a menor frecuencia, mientras que en el diastereoisómero menos polar (3*R*,14*S*)-**5a-c** (Esquema 2A) ambos fragmentos se orientan en lados opuestos y no se afectan. Así también, en los tres pares de imidas diastereoisoméricas se aprecia una mayor separación entre las señales del sistema AB ($\square\square^{H^A}H^B$) para el diastereoisómero de configuración (3*S*,14*S*)-**5a-c**, lo cual se puede deber a que, como se observa en el esquema 2B, el protón H8A se encuentra en la zona de desprotección del grupo carbonilo en C11.

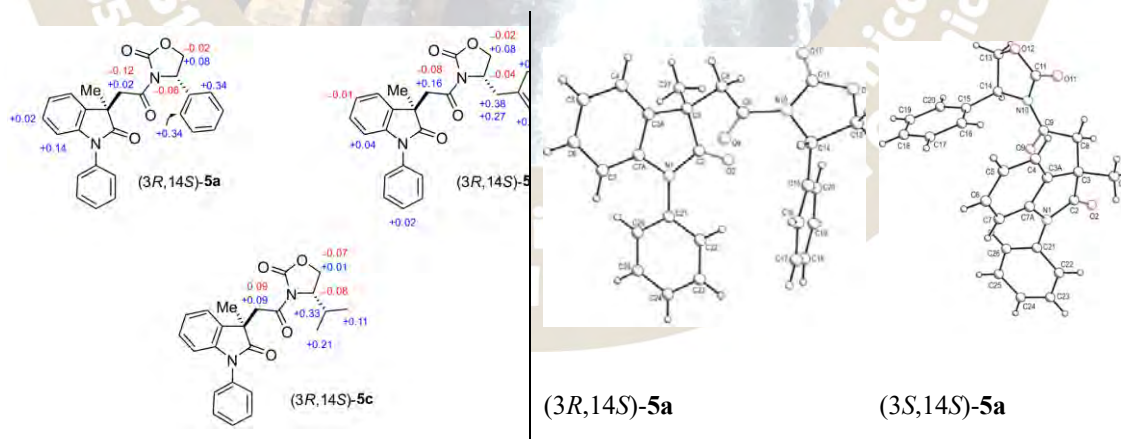


Figura 3. Valores de $\Delta\delta^{RS}$ de las imidas diastereoisoméricas **5a-c** y estructuras de rayos X de las imidas **5a**.

Conclusiones

Al comparar los espectros de RMN de ¹H de los pares diastereoisoméricos **5a-c** se obtuvieron importantes diferencias de desplazamientos químicos $\Delta\delta^{RS}$ que mostraron sistematicidad en el signo para los protones

de los sustituyentes en C14 del fragmento oxazolidinona (Figura 3), lo que sugiere que las imidas diastereoisoméricas **5a-c** adoptan conformaciones similares (Esquema 2) logrando así asignar la configuración absoluta de las oxazolidinonas mediante RMN de ^1H vía la formación de las correspondientes imidas oxindólicas **5a-c**. La eficacia del método se demostró al confirmar la configuración absoluta de (3*R*,14*S*)- y (3*S*,14*S*)-**5a** mediante difracción de rayos X de monocristal (Figura 3), mostrando al ácido 2-(1-fenil-3-metil-2-oxoindolil-3-il)acético (**3**) como potencial RDQ en la asignación de la configuración absoluta de oxazolidinonas quirales.

Referencias bibliográficas

1. Latypov, S. K.; Galiullina, N. F.; Aganov, A. V.; Kataev, V. E.; Riguera, R. *Tetrahedron* **2001**, *57*, 2231.
2. Seco, J. M.; Quiñoá, E.; Riguera, R. *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 17.
3. (a) Palomo, C.; Aizpurua, J. M.; Mielgo, A.; Linden, A. *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 9186. (b) Quian, X.; Russell, K. C.; Boteju, L. W.; Hruby, V. J. *Tetrahedron* **1995**, *51*, 1033.
4. Donowitz G. *Oxazolidinones. In Principles and Practice of Infectious Diseases*. Mandell, Douglas y Ben-net. 6th Edition. Philadelphia: Elsevier, **2005**, 417-435.
5. (a) Suárez-Castillo, O. R.; Meléndez-Rodríguez, M.; Castelán-Duarte, L. E.; Zúñiga-Estrada, E. A.; Cruz-Borbolla, J.; Morales-Ríos, M. S.; Joseph-Nathan, P. *Tetrahedron: Asymmetry* **2011**, *22*, 2085. (b) Zúñiga Estrada Erick Alfredo, Tesis de maestría. *Determinación de la configuración absoluta de aminas primarias y alcoholes secundarios quirales mediante RMN de protón con el uso del ácido 2-(1-fenil-3-metil-2-oxoindolin-3-il) acético*. Área Académica de Química, de la Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo. Instituto de Ciencias Básicas e Ingeniería. Mineral de la Reforma (2012).

2016
Pachuca, Hidalgo

51º Congreso Mexicano de Química
35º Congreso Nacional de Educación Química

TRANSPOSICIONES SIGMATRÓPICAS EN SISTEMAS ARILVINILCICLOBUTÁNICOS Y SU
APLICACIÓN EN LA SÍNTESIS DE PRODUCTOS NATURALES

Adrián Vázquez Sánchez¹ y José Gustavo Ávila Zárrega¹

1. Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México, Av. Universidad 3000, Coyoacán, 04510. México

gavila@unam.mx

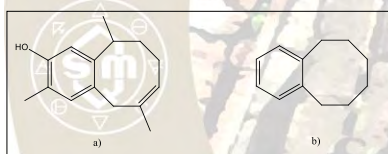
Resumen

En este trabajo se presentan los resultados obtenidos al realizar un estudio sobre reacciones de transposición sigmatrópicas en sistemas arilvinilciclobutánicos y como esta estrategia fue utilizada en la síntesis de dos productos naturales. El paso clave en ambos casos es una transposición regioselectiva sobre ciclobutanos controlada por bases.

Introducción

Los sistemas ciclooctánicos están presentes en muchos aspectos de la vida cotidiana, cabe recordar cómo en la química de productos naturales los derivados de tipo ciclooctánico forman parte de un variado número de compuestos, un caso particular es de la parvifolina, un sesquiterpeno que presenta un esqueleto de tipo trimetilbenzociclooctánico; esta clase de compuestos benzociclooctánicos son cada vez más usados en investigación aplicada¹ e inclusive en el ámbito comercial se han desarrollado recientemente aplicaciones en el campo de la fotolitografía que incorporan el uso de estructuras benzoctacíclicas en sus metodologías.²

Sin embargo, las metodologías existentes para la síntesis de ciclooctanos ya suelen ser complicadas, razón por la cual se hace fundamental explorar a detalle nuevas rutas de síntesis que permitan, no solo una sistematización en la construcción este tipo de estructuras.



2016
Pachuca, Hidalgo

Fig. 1 Estructuras de a) la Parvifolina y b) benzociclooctano utilizado en procesos de fotolitografía

Exposición

En nuestro grupo de trabajo hemos estado interesados en la química de los compuestos ciclobutánicos, hace algún tiempo reportamos el uso de transposiciones [3.3] tipo Cope en sistemas arilvinilciclobutánicos para lograr la construcción de estructuras de tipo benzociclooctánicas³. En el transcurso de nuestros estudios nos hemos percatado que a través de este tipo de reacciones es posible obtener dos compuestos diferentes, si se controla el grado de basicidad de la reacción; un resultado que no esperábamos en principio Fig. 2.

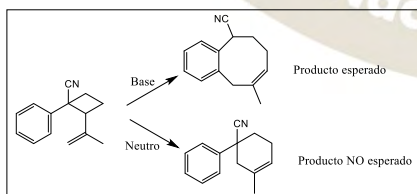


Fig. 2 Resultados obtenidos al realizar expansiones de anillo en sistemas arilvinilciclobutánicos

Esta divergencia observada es de suma importancia ya que nos permite la formación de dos estructuras cíclicas completamente diferentes a través de una materia prima común y este regiocontrol se logra adicionando o no la base al iniciar la reacción.

Así con esta información nos dimos a la tarea de diseñar la síntesis total de dos productos naturales que presentasen dicha conectividad; y resulta que existen dos sesquiterpenos naturales que poseen estructuras que son accesibles *vía* nuestra metodología (Fig. 3)

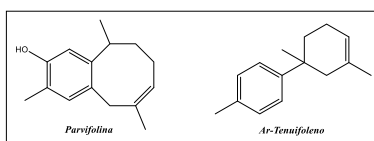
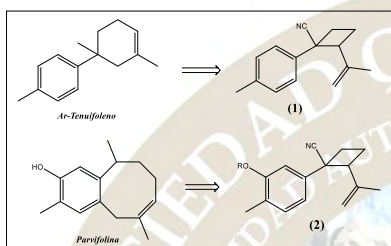


Fig. 3 Estructuras de sesquiterpenos naturales

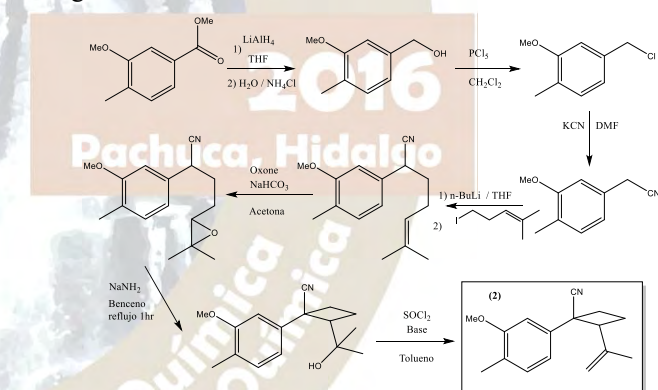
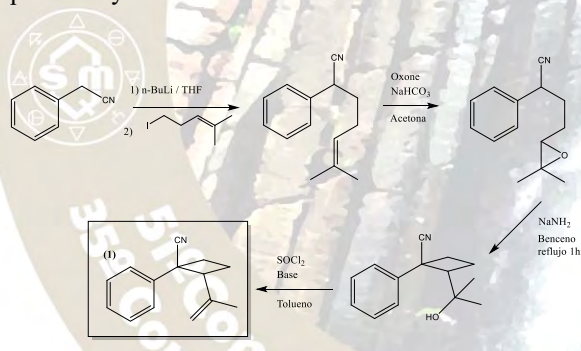
Al realizar los análisis retrosintéticos adecuados nos percatamos que las materias primas requeridas para aplicar nuestra metodología son los correspondientes ciclobutanos (1) y (2) según el esquema 1.



Esquema 1. Arilvinilciclobutanos necesarios para las síntesis de Ar-Tenuifoleno y Parvifolina

Resultados

Una vez que determinamos las estructuras requeridas para realizar nuestras síntesis nos dimos a la tarea de construir los arilvinilciclobutanos clave (1) y (2), para ello se siguió la ruta sintética descrita en los esquemas 2 y 3.



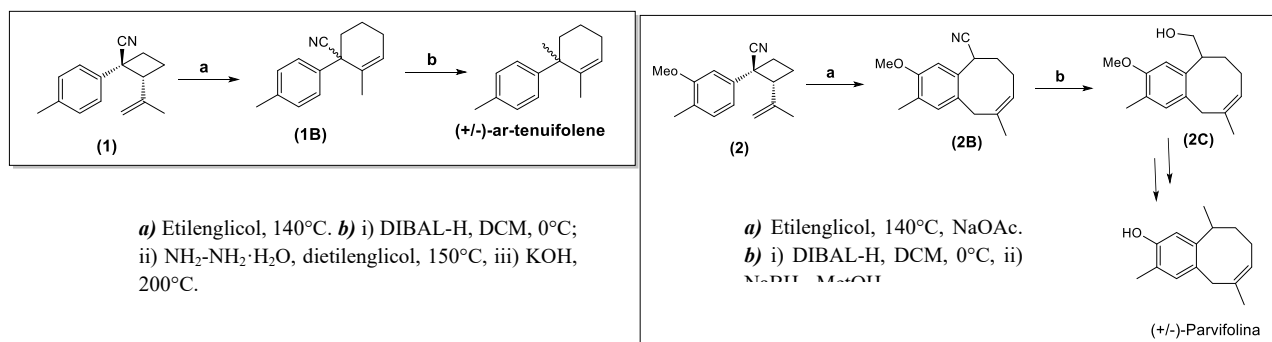
Esquema 2. Ruta de síntesis para la construcción del compuesto (1)

Esquema 3. Ruta de síntesis para la construcción del compuesto (2)

Los rendimientos globales para (1) fueron del 34% mientras que para (2) se obtuvo un 29% de rendimiento. Tomando en cuenta que los esquemas sintéticos involucran un número considerable de pasos, podemos ver estos rendimientos como bastante aceptable sobre todo porque hay un factor muy importante que debemos tener en cuenta y es el hecho de que la estereoquímica del sistema ciclobutánico debe ser obligadamente de tipo *cis* entre el anillo bencénico y el sistema vinílico para que la reacción de anillación pueda ocurrir, esto se logra de manera estereoespecífica con nuestra metodología justo en el paso donde se construye el anillo de cuatro miembros.

Una vez lograda la síntesis de los compuestos (1) y (2) se procedió a terminar cada uno de los productos naturales como se muestra en los esquemas 4 y 5.

Esquema 4. Conversión de (1) en el producto natural Ar-Tenuifoleno



Esquema 5. Conversión de **(1)** en el aducto **(2C)**

Como se puede ver en el esquema 4, el intermediario clave **(1)** se somete a las condiciones de expansión descritas logrando con ello la formación del compuesto **(1B)** el cual ya presenta la estructura base del producto natural, así que este sustrato **(1B)** se somete a condiciones reductivas en primer lugar con DIBAL-H generando de esta manera el aldehído correspondiente, el cual sin ser purificado se somete a una reacción tipo Wolff-Kishner lo cual tiene como resultado la obtención del producto natural Ar-tenuifoleno en rendimientos bastante aceptables cercanos al 70%, es decir se tiene la síntesis total del producto con rendimiento global del 22% en seis pasos de reacción.

En el esquema 5 se puede ver la secuencia de pasos efectuada para llegar a la parvifolina. En primer lugar, se lleva a cabo la transposición tipo Cope sobre el aducto **(2)** se trata en condiciones básicas lo cual nos permite convertir a **(2)** en una estructura de tipo benzociclooctánica **(2B)** que ya presenta el núcleo básico de la parvifolina. Este sustrato **(2B)** se reduce con DIBAL-H y el aldehído generado sin purificar se reduce con NaBH_4 para obtener de esta manera al alcohol **(2C)**, este intermediario ha sido ya utilizado por otro grupo de investigación en el pasado para lograr la síntesis de la parvifolina⁴, así que con la obtención de **(2C)** podemos hablar de la síntesis formal de la parvifolina. Aunque se trabaja actualmente en la síntesis total de la parvifolina, hasta este punto podemos hablar su síntesis formal en un 7% de rendimiento global, el cual es bastante aceptable considerando la compleja estructura del producto natural.

Conclusiones

Las transposiciones sigmatrópicas de ciclobutanos son una estrategia muy útil en la construcción de estructuras carbocíclicas, ya que estos sistemas presentan un alto poder divergente en cuanto a los posibles compuestos formados, lo cual convierte a estos derivados arilvinilciclobutánicos en valiosos intermediarios clave.

Así mismo se implementaron rutas de síntesis para dos productos naturales a través de esta serie de transposiciones sigmatrópicas, logrando con ello la síntesis total del Ar-tenuifoleno y la síntesis formal de la Parvifolina.

Bibliografía

- 1) a) Hertwig, R.H.; Seemeyer, K.; Schwarz, H.; Koch, W.; *Chem. Eur. J.*, **1997**, 3, 1315. c) Yasuda, M.; Kojima, R.; Tsutsui, H.; Utsunomiya, D.; Ishii, K.; Jinnouchi, K.; Shiragami, T.; *J. Org. Chem.*, **2003**, 68, 7618. d) Salamci, E.; *Tetrahedron*, **2010**, 66, 4010.
- 2) Bucchignano, J.J.; Huang, Wu-Song.; Varanasi, P.R.; Yu, R.R.; *United States Patents "Fused aromatic structures and methods for photolithographic applications"*, **2009**, Pub. No. US 2009/0004596 A1.
- 3) Ávila-Zárraga, J. G.; Vázquez-Sánchez, A.; Maldonado, L. A. *Helv. Chim. Acta.* **2013**, 96, 1331.
- 4) Covarrubias-Zuñiga, A.; Cantú, F.; Maldonado, L. A. *J. Org. Chem.*, **1998**, 63, 2918.

EL USO DE BROMURO DE TETRADECIL TRIMETIL AMONIO COMO AGENTE ALQUILANTE DE HETEROCICLOS NITROGENADOS AROMÁTICOS

Ricardo García Monroy, Carlos Augusto González González, Davir González Calderón, María Paulina Aydeé Gracia Fuentes Benítez, Carlos González Romero, Joaquín Tamariz Mascarua.

En el presente trabajo, se N-metilaron 8 heterociclos nitrogenados aromáticos a partir de sus análogos 2-9, mediante el uso de bromuro de tetradeciltrimetilamonio 1 (Figura 1).

La reacción de alquilación tiene un único paso mediante condiciones de temperatura controladas; obteniendo rendimientos del 42% hasta un 97%, dependiendo del heterociclo nitrogenado aromático utilizado como sustrato.

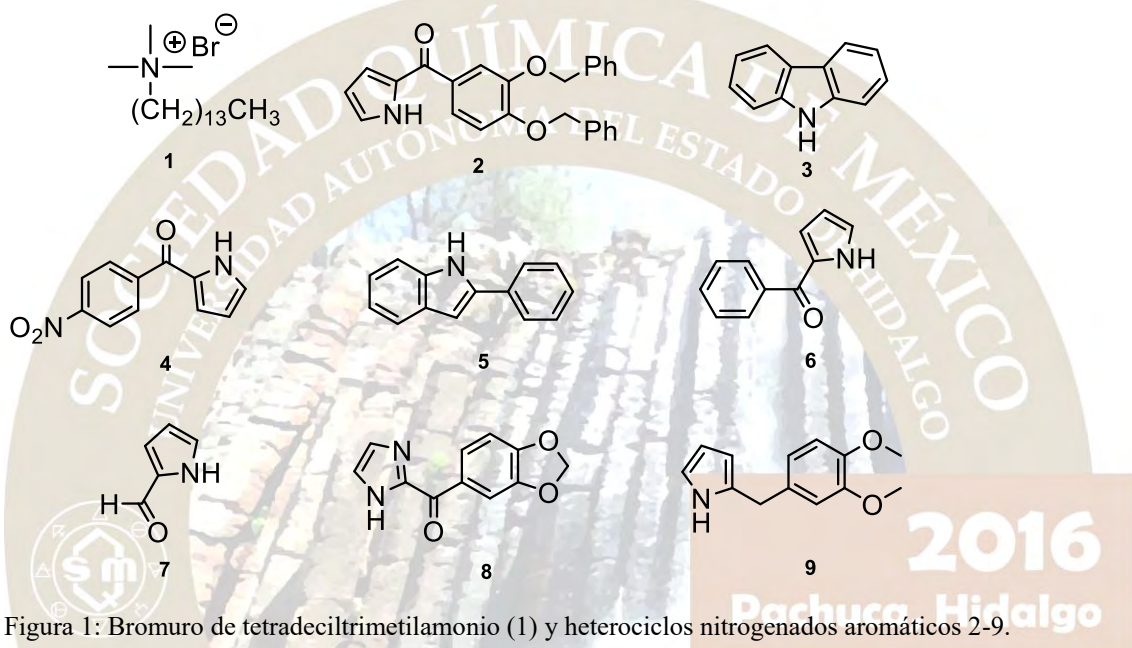


Figura 1: Bromuro de tetradeciltrimetilamonio (1) y heterociclos nitrogenados aromáticos 2-9.

INTRODUCCIÓN

La alquilación es un proceso sumamente importante dentro de la química orgánica y es llevada a cabo mediante diversas y amplias metodologías descritas a lo largo de los años. La alquilación consiste en la transferencia de un grupo o varios grupos alquilo de una molécula a otra, pudiendo estar estos en forma de carbaniones, carbocationes, carbenos y radicales libres.¹

Como es conocido, la formación del nuevo enlace carbono-carbono o carbono-heteroátomo, tiene lugar por la interacción de un compuesto aromático, que actúa como nucleófilo, y un reactivo electrófilo que presenta un carbono con deficiencia electrónica.

La interacción de estos dos reactivos genera el correspondiente intermedio de Wheland, el cual por la acción de una base pierde un protón y regenera la aromaticidad conduciendo al producto final alquilado.²

Así los esqueletos de indol y pirrol que son estructuras presentes en una extensa variedad de productos naturales, agroquímicos, farmacéuticos y que siendo compuestos aromáticos con elevada densidad electrónica, identificados como estructuras privilegiadas presentes en más de 3000 productos naturales pueden alquilarse de distintas maneras.³

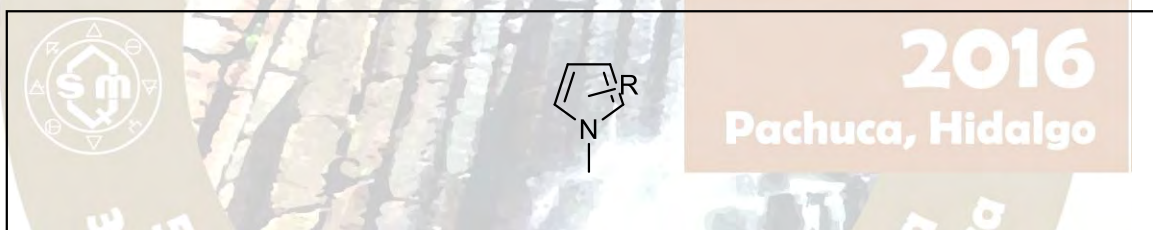
Hoy en día la investigación y desarrollo para la síntesis de nuevas moléculas es de suma importancia para el desarrollo de la Química Orgánica, de igual forma lo es el desarrollo y empleo de nuevas rutas sintéticas con un fácil manejo y reducción de tiempo. Por otro lado, la industria química está trabajando para minimizar el daño al medio ambiente, y por tal motivo el desarrollo de nuevos métodos sintéticos es vital.⁴

La alquilación no solo se puede llevar a cabo con benceno o formando enlaces carbono-carbono, sino que también puede llevarse a cabo en otros ciclos o cadenas que contengan heteronúcleos en este caso al nitrógeno, siendo principalmente aminas. En principio, la alquilación se lleva a cabo por el mecanismo de sustitución nucleofílica bimolecular (SN2), mediante reacciones con halogenuros de alquilo y amonio, para formar halogenuros de alquilamonio.⁵

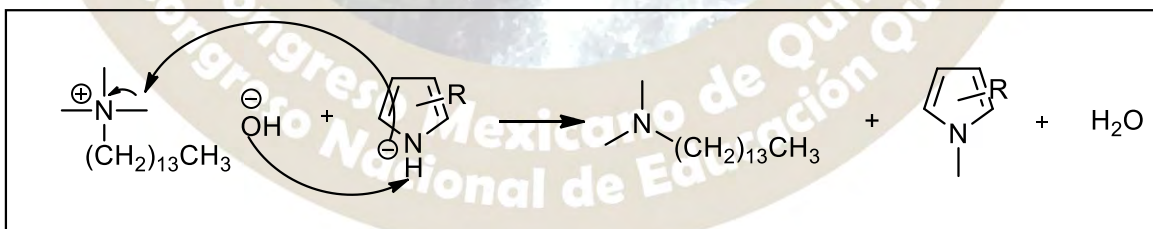
La reacción *N*-alquilación se puede llevar a cabo en moléculas como indoles, los pirroles e imidazol, encontradas en alimentos, colorantes, plantas y aceites esenciales.⁶ Poseen actividad biológica contra enfermedades neurodegenerativas⁷, infecciones^{8,9}, contra la hipertensión¹⁰, tienen propiedades anticancerígenas¹¹, además de ser usados como suplementos alimenticios¹².

En el presente trabajo se llevó a cabo la *N*-alquilación de los compuestos descritos mediante el uso de un catalizador de transferencia de fase como lo es el bromuro de tetradeciltrimetil amonio **1** como agente alquilante, en condiciones de reflujo con NaOH al 50% y Tolueno.

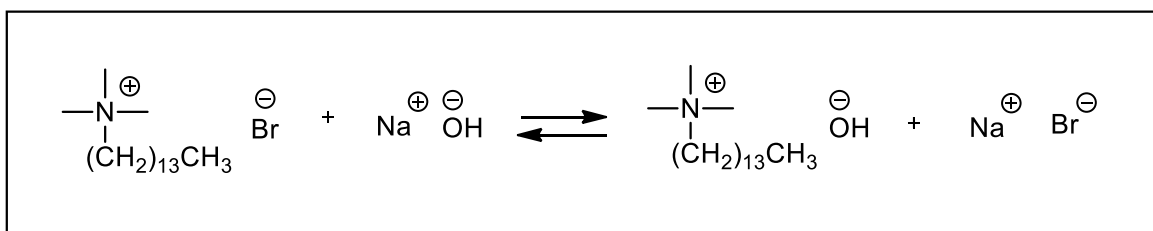
3. Fase Orgánica (Tolueno)



2. Interfase



1. Fase Acuosa



Posible mecanismo llevado a cabo en la reacción tipo SN2 durante la N-alquilación.

En la tabla 1 que se presenta a continuación se muestran los rendimientos de reacción en cada una de las síntesis logradas, así como el tiempo total de reacción. Se demuestra que la metodología utilizada para llevar a cabo la N-metilación tiene en general resultados excelentes en cuanto al rendimiento se refiere, siendo estos superiores al 70% en la mayoría de los experimentos. Respecto al tiempo de reacción, de igual forma esta metodología cuenta con resultados favorables, demostrando que se puede llevar a cabo hasta en 3 horas.

Ensayo	Materia Prima	Compuesto Alquilado	Tiempo (horas)	Rendimiento
1			3	73 %
2			4.5	97 %
3			4	78 %
4			3	73 %
5			4.5	76 %
6			4.5	44 %

2016
Pachuca, Hidalgo

7	<p>8 8'</p>	18	51 %
8	<p>9 9'</p>	6	43 %
9	<p>X X1</p>	3	Descomposición
10	<p>Y Y1</p>	8	Descomposición
11	<p>Z Z1</p>	12	No Reaccionó

Tabla 1: Obtención de los compuestos heterociclos nitrogenados aromáticos N-alquilados.

CONCLUSIONES

- La metodología seguida en este trabajo para la obtención de los compuestos *N*-metilados fue sumamente exitosa dado que los rendimientos de las reacciones realizadas fueron aceptables, estando en un promedio del 70%.
- Es un método eficaz e innovador para realizar *N*-metilación, puesto que evita la necesidad de hacer uso de halogenuros de alquilo sumamente tóxicos para el investigador y para el ambiente, reduce costos además de que la reacción se lleva a cabo en un solo paso.
- Las condiciones de los disolventes utilizados en esta metodología reducen el tiempo general de trabajo y reacciones pues no es necesaria una condición anhidra en la metodología.
- El tiempo de reacción en comparación con otras metodologías modernas para realizar *N*-alquilaciones es corto, estando entre un intervalo de tiempo de 3 a 8 horas, con lo cual se dice que este método es sumamente eficaz y rápido.

BIBLIOGRAFIA

- (1) Smith, M., and March, J. (2007) March's advanced organic chemistry: reactions, mechanisms, and structure 6th ed. Wiley-Interscience, Hoboken, N.J.

- (2) Vila Descals, C. (2011) Reacciones de Friedel-Crafts enantioselectivas catalizadas por complejos de metales de transición del grupo (IV) y binol. Tesis Doctoral, Universitat de València, Servei de Publicacions, València.
- (3) Bergman, J., and Janosik, T. (2008) Pyrroles and their Benzo Derivatives: Synthesis, in *Comprehensive Heterocyclic Chemistry III*, pp 269–351. Elsevier, Oxford.
- (4) Parthasarathy, G., Hart, R., Jamro, E., and Miner, L. (2005) Value of sustainability: perspectives of a chemical manufacturing site. *Clean Technol. Environ. Policy* 7, 219–229.
- (5) Carda Usó, Miguel, J. Ventura, Alberto Marco, and Falomir Ventura, Eva. (2011) © 2011 Grupo de Síntesis Orgánica. *Quím. Orgánica*. Academico.
- (6) Dua, A., Chauhan, K., and Pathak, H. (2014) Biotransformation of Indigo Pigment by Indigenously Isolated *Pseudomonas* sp. HAV-1 and Assessment of Its Antioxidant Property. *Biotechnol. Res. Int.* 2014, 1–6.
- (7) Artigas, F., Celada, P., Laruelle, M., and Adell, A. (2001) How does pindolol improve antidepressant action? *Trends Pharmacol. Sci.* 22, 224–228.
- (8) Zhang, M.-Z., Chen, Q., and Yang, G.-F. (2015) A review on recent developments of indole-containing antiviral agents. *Eur. J. Med. Chem.* 89, 421–441.
- (9) E. Aiello, Susan. (2016, March 28) Imidazoles: Antifungal Agents: Merck Veterinary Manual. *Merck Vet. Man.*
- (10) Navarrete-Vázquez, G., Hidalgo-Figueroa, S., Torres-Piedra, M., Vergara-Galicia, J., Rivera-Leyva, J. C., Estrada-Soto, S., León-Rivera, I., Aguilar-Guardarrama, B., Rios-Gómez, Y., and Villalobos-Molina, R. (2010) Synthesis, vasorelaxant activity and antihypertensive effect of benzo[d]imidazole derivatives. *Bioorg. Med. Chem.* 18, 3985–3991.
- (11) Bellei, B., Pitisci, A., Izzo, E., and Picardo, M. (2012) Inhibition of Melanogenesis by the Pyridinyl Imidazole Class of Compounds: Possible Involvement of the Wnt/ β -Catenin Signaling Pathway. *PLoS ONE* (Slominski, A. T., Ed.) 7, e33021.
- (12) Gribble, G. W. (Ed.). (2010) *Heterocyclic scaffolds. 2: Reactions and applications of indoles*. Springer, Heidelberg.

SINTESIS DE ANALOGOS DEL CARBAZOL ELIPTICINA Y DERIVADOS.

Carlos Augusto González González , Davir González Calderón , María Paulina Aydeé Gracia Fuentes Benítez , Carlos González Romero, Joaquín Tamariz Mascarua.

La Elipticina (**10**), 9-Metoxielipticina (**11**) y la 9-Hidroxielipticina (**12**) son integrantes de la familia de los carbazoles, las cuales presentan gran actividad antitumoral y son empleados en terapéutica clínica para el tratamiento de leucemia mieloblástica, cáncer de mama y otros tumores sólidos. Debido a esto, en los últimos 50 años se han desarrollado innumerables síntesis de estos carbazoles, partiendo de diferentes materias primas y a través de distintos métodos.

En este trabajo de investigación se realizó la síntesis total de análogos de Elipticina, 9-metoxielipticina e hidroxielipticina a partir de dos reactivos tan simples como aril isocianatos y 3-hidroxiбутanona, empleando energías alternativas como la radiación de microondas y luz ultravioleta; teniendo como paso clave la obtención de una naftoxazolona y el posterior cierre de la diaril amina para generar el análogo de elipticina.

Alternativamente, este proyecto puede servir como antecedente para la síntesis de otro tipo de carbazoles análogos como la Olivacina (**14**) y derivados de esta.

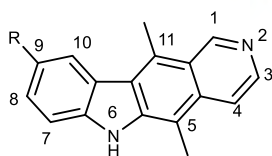
INTRODUCCIÓN

Los carbazoles son una familia de productos naturales formados por núcleos heterocíclicos aromáticos con la estructura general mostrada en la Figura 1 y poseen propiedades antibióticas, antifúngicas, antitumorales, antibacterianas, antiinflamatorias, psicotrópicas y antihistamínicas y recientemente se emplea en ciencia de materiales como materiales de optoelectrónica, polímeros conductores, pigmentos sintéticos y materiales básicos para dispositivos emisores de luz orgánica.

El interés de este trabajo se centra en la síntesis de análogos de los alcaloides pirido[4,3-b]carbazoles, particularmente en la Elipticina y la 9-metoxielipticina, quienes constituyen un grupo de compuestos naturales biológicamente activos que ha sido conocido por más de 40 años y que presentan gran actividad antitumoral y algunos derivados son empleados en terapéutica clínica para el tratamiento de leucemia mieloblástica, cáncer de mama y tumores sólidos³.

En 1959, Goodwin y colaboradores describieron el aislamiento de elipticina y 9-metoxielipticina, alcaloides carbazólicos pirido [4,3-b] completamente aromatzados a partir de las hojas de *Ochrosia elliptica* Labill y *Ochrosia sandwicensis* A.D.C. de la familia Apocinaceae.

En los siguientes años, otros grupos de investigación, informaron el aislamiento de otros compuestos del mismo tipo (esquema 1).

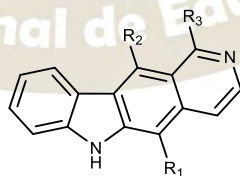


10, Elipticina, R = H

5,11-Dimetil-6H-pirido[4,3-b]carbazol

11, 9-Metoxielipticina, R = OMe

12, 10-Hidroxielipticina, R = OH



13, Oxoelepticina

13-Oxoelepticina-5-formilelepticina

R₁ = CHO; R₂ = Me; R₃ = H

14, Olivacina

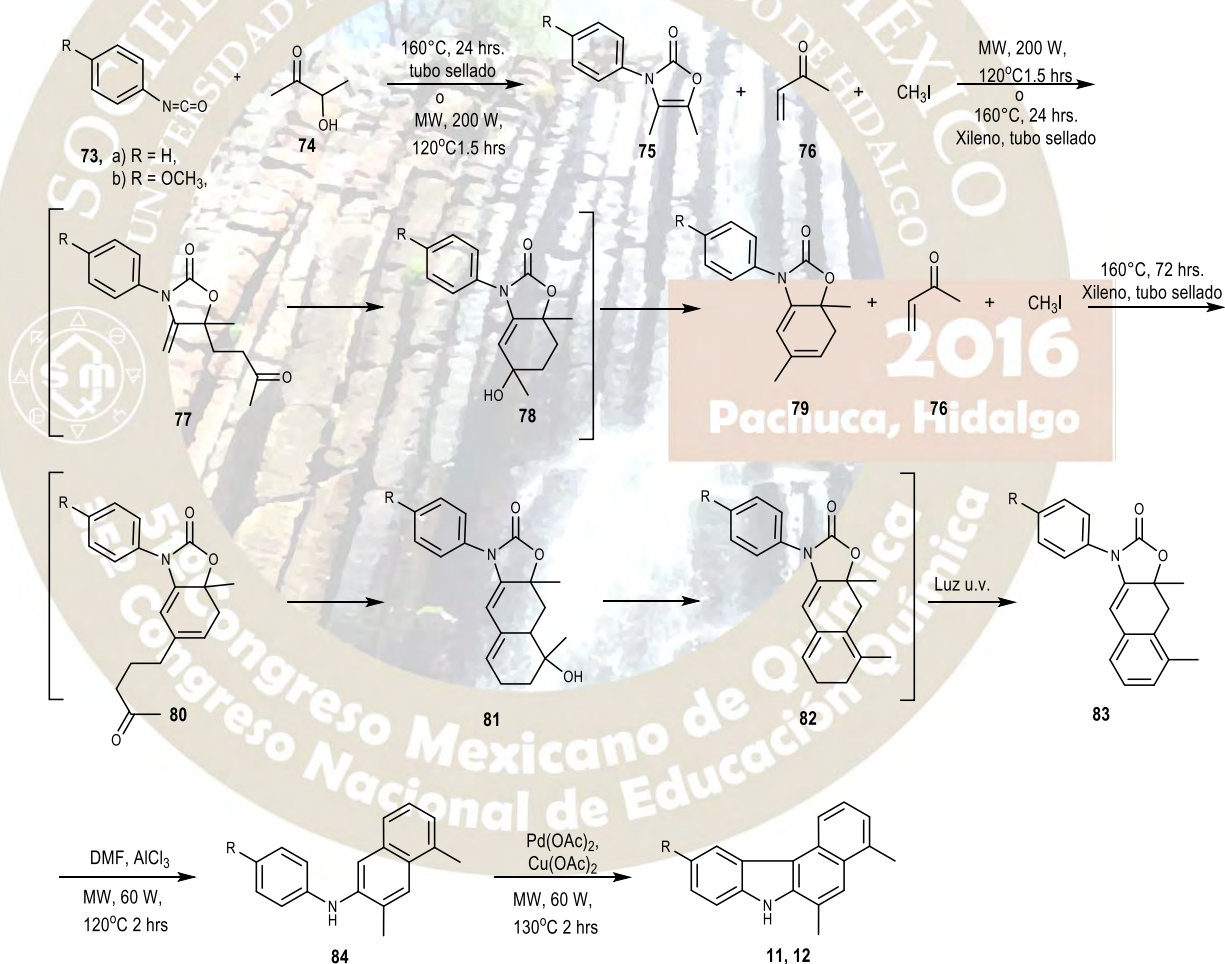
R₁ = Me; R₂ = H; R₃ = Me

Esquema 1: carbazoles que presentan alta actividad anticancerígena.

Desde el primer aislamiento de elipticina (**10**) y sus congéneres de fuentes naturales, y el descubrimiento de su actividad anticáncer en varios sistemas de tumor humano, los carbazoles han atraído un interés generalizado en la química, la biología y la farmacología.

Aunque se han desarrollado numerosas síntesis para la obtención de la elipticina y sus derivados, la tendencia de la química orgánica sintética se basa en el mejoramiento de los métodos descritos utilizando nuevos reactivos o metodologías, evitando el uso, en la medida de lo posible, de disolventes, que es uno de los principios de la química verde. Dentro de este contexto, el diseño de reacciones sin disolvente apoyado con el uso de energías alternativas como la radiación de microondas o el ultrasonido son alternativas que cada vez son más empleadas en síntesis orgánica. En este trabajo se propone la síntesis de análogos de la elipticina partiendo de sustratos que hasta el momento no han sido empleados como son los isocianatos y las α -hidroxicetonas.

Para llevar a cabo este trabajo se desarrolló el siguiente esquema de síntesis:



Este trabajo se inició con la preparación de la oxazolín-2-ona **75** por condensación a través de calentamiento, además de radiación de microondas del correspondiente isocianato **73** y 3-hidroxi-butanona (**2**) en ausencia de disolvente para generar el producto deseado **75a** en altos rendimientos,²⁸ tanto en calentamiento convencional como en microondas, siendo un sólido blanco con punto de fusión de 73-75°, mientras que el producto **75b** fue un sólido amarillo con punto de fusión de 80-82°, y por último **75c** que fue un sólido cristalino blanco, los resultados se pueden observar en la Tabla 1.

Materia prima	Sustituyentes	Método	Temperatura (°C)	Tiempo (h)	Producto formado	Rendimiento
73a	R ₁ =H	Calentamiento en tubo sellado	150	24 hrs	75a	85%
73a	R ₁ =H	Microondas	100	1 hr	75a	92%
73b	R ₁ =OMe	Calentamiento en tubo sellado	150	24 hrs	75b	82%
73b	R ₁ =OMe	Microondas	100	1 hrs	75b	93%

Tabla 1.

Una vez obtenida e identificada la oxazolin-2-ona **75** se sometió a una reacción *one pot* en donde la 4-oxazolin-2-ona reaccionó bajo una adición conjugada con metilvinilcetona, bajo condiciones térmicas, para dar el aducto **82**, que al ser irradiado con luz u.v. genero la naftoxazolona **83** (esquema 16, Tabla 2).

Materia prima	Sustituyentes	Método	Temperatura (°C)	Tiempo (h)	Producto formado	Rendimiento
75a	R ₁ =H	Calentamiento y luz u.v.	150	72 hrs	83a	56%
75b	R ₁ =OMe	Calentamiento y luz u.v.	150	72 hrs	83b	59%

Tabla 2.

Una vez obtenida la dihidronaftoxazolona **83**, se sintetizo la diarilamina **84** a través de una descarboxilación de, mediante catálisis ácida,²⁸ en calentamiento convencional y microondas, los resultados se pueden observar en la Tabla 3.

Materia prima	Sustituyentes	Método	Producto obtenido	Rendimiento
83a	R ₁ =H, R ₂ =H	Tubo sellado, TFA	84a	57%
83a	R ₁ =H, R ₂ =H	Tubo sellado, TFA, AlCl ₃	84a	68%
83a	R ₁ =H, R ₂ =H	Microondas, AlCl ₃	84a	89%
83b	R ₁ =OMe, R ₂ =H	Tubo sellado, TFA	84b	61%
83b	R ₁ =OMe, R ₂ =H	Tubo sellado, TFA, AlCl ₃	84b	70%
83b	R ₁ =OMe, R ₂ =H	Microondas, AlCl ₃	84b	91%

Tabla 3.

Por último se llevó a cabo el cierre del anillo para formar el carbazol 11 y 12, con ayuda de Pd(AcOEt)₂ y Cu(AcOEt)₂.

Los resultados se pueden observar en la Tabla 4.

Materia prima	Sustituyentes	Método	Temperatura (°C)	Tiempo (h)	Producto formado	Rendimiento
84a	R ₁ =H	Microondas	130	1 hrs	11a	60%
84b	R ₁ =OMe	Microondas	130	1 hrs	1b	52%

CONCLUSIONES

1. La síntesis propuesta resultó ser eficaz, pues se obtuvieron las moléculas objetivo de este trabajo con un rendimiento global de entre el 27% y el 28%, partiendo de sustratos fáciles de obtener.
2. La obtención de la naftoxazolona se vio mejorada al añadir luz u.v. al llevar a cabo la oxidación de uno de los anillos aromáticos.
3. La reactividad del cierre del anillo para formar el carbazol, se encuentra dominada por la concentración de la reacción.
4. La espectroscopia aplicada de RMN y espectrometría de masas auxiliados por el Infrarrojo nos permitió la completa elucidación de la estructura de los compuestos, sobre todo los experimentos bidimensionales de RMN para poder definir cada hidrogeno y carbono en la molécula.

BIBLIOGRAFIA

1. a) Knölker H. J., Reddy K. R. Isolation and Synthesis of Biologically Active Carbazole Alkaloids. *Chem. Rev.* 2002, 102, 4303-4427. b) Schmidt, A. W., Reddy, K. R., Knölker, H. J. Occurrence, biogenesis, and synthesis of biologically active carbazole alkaloids, *Chem. Rev.* 2012, 112 (6). 3193-3328.
2. a) Yaqub, G., Hannan, A., Usman, M., Akbar, E., Mateen, B. In vitro antifungal and antibacterial activity of carbazoles. *Asian J. Chem.* 2012, 24 (11), 5121-5123. b) Indumathi, T., Jamal Ahamed, V.S., Moon, S.-S., Fronczek, F.R., Rajendra Prasad, K.J.L. Proline anchored multicomponent synthesis of novel pyrido[2,3-a] carbazoles; Investigation of in vitro antimicrobial, antioxidant, cytotoxicity and structure activity relationship studies, *Eur. J. Med. Chem.* 2011, 46(11), 5580-5590. c) Zhang, F.-F., Gan, L.-L., Zhou, C.-H., Synthesis, antibacterial and antifungal activities of some carbazole derivatives. *Bioorg. Med. Chem. Letters*, 2010, 20(6), 1881-1884. d) Thevissen, K., Marchand, A., Chaltin, P., Meert, E. M.K., Cammue, B.P.A. Antifungal carbazoles. *Cur. Med. Chem.* 2009, 16(17), 2205-2211
3. a) Maneerat, W., Laphookhieo, S. Antitumoral alkaloids from *Clausena lansium*. *Heterocycles*, 2010, 81(5), 1261-1269. b) Issa, S., Walchshofer, N., Kassab, I., Termoss, H., Chamat, S., Geahchan, A., Bouaziz, Z. Synthesis and antiproliferative activity of oxazinocarbazole and N,N-bis(carbazolylmethyl)amine derivatives. *Eur. J. Med. Chem.* 2010, 45(6), 2567-2577.

EVALUACIÓN POR RMN DE LA REGIOSELECTIVIDAD EN LA REDUCCIÓN DE 6-NITROQUINOXALINAS.

Alejandro Hernández Tanguma, Erick Desposorio Quezada, Nayeli Deny Flores Saldaña, Javier Peralta Cruz.

Escuela Nacional de Ciencias Biológicas – Instituto Politécnico Nacional, Departamento de Química Orgánica. Prolongación de Carpio s/n, Col. Santo Tomás, C.P. 11340, Del. Miguel Hidalgo, Ciudad de México. ericknorbomano@gmail.com

Se analizó por RMN la mezcla obtenida de la condensación vía microondas de la orto- fenilendiamina y la 1-fenil -2,3-propanodiona, realizando la asignación del espectro de protón de los regioisómeros presentes. Esto permitió conocer el comportamiento de la reacción al observar la formación preferente de uno de los regioisómeros. Posteriormente se llevó a cabo la reducción química del grupo 6-Nitro, el espectro de RMN evidencia una reducción regioselectiva orientada por los sustituyentes 2,3 del sistema quinoxalínico.

INTRODUCCION

Las quinoxalinas son heterociclos que consisten en un anillo de benceno fusionado a una pirazina (Benzo[α]pirazinas). Son formadas a partir de la condensación directa entre 1,2 diaminobenceno y compuestos 1,2 dicarbonílicos. La reacción fue hecha en el año 1884 por Hinsberg y Körner. En la actualidad existe una amplia variedad de métodos de síntesis de quinoxalinas que recurren a metodologías libres de disolventes y métodos alternativos de síntesis como lo son las microondas.

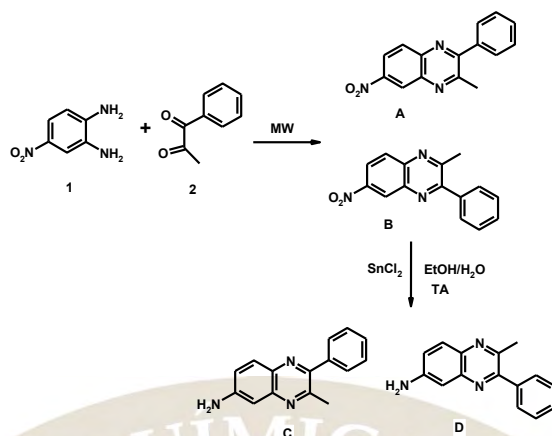
La actividad biológica de un gran número de quinoxalinas ha sido evaluada *in vitro*¹ y algunas de ellas son utilizadas en la medicina veterinaria^{2,3} como agentes antimicrobianos, antifúngicos y agentes antivirales, esto los hace compuestos de interés biológico. El conocer el comportamiento electrónico de estos sistemas brinda información útil para mejorar los métodos de síntesis y la comprensión de su actividad biológica.

La RMN es una técnica espectroscópica que brinda información estructural de la molécula bajo estudio. Partiendo de la evaluación de los desplazamientos químicos, las constantes de acoplamiento y la forma de las señales se puede indagar en el ambiente químico, efectos electrónicos, inductivos e hiperconjugativos bajo los cuales se encuentran expuestos los núcleos de dicha molécula y que afectan su reactividad.

Estudiar una mezcla de regio isómeros directamente del crudo de la reacción por RMN permite comparar el ambiente electrónico entre cada regio isómero y determinar la regioselectividad de la reacción. Los estudios enfocados en la reactividad de quinoxalinas regio isoméricas son escasos. En el 2016 se reporta un estudio experimental y teórico que describe el efecto del sustituyente 6 en la oxidación intermolecular regioselectiva de derivados 6 sustituidos de 2,3-dimetilquinoxalinas⁴, el cual describe con base a cálculos teóricos el cambio de la densidad electrónica del nitrógeno 4 en la quinoxalina por efectos hiperconjugativos provocados por el sustituyente 6. Esto demuestra la importancia de continuar el estudio de la reactividad de los regio isómeros quinoxalínicos.

MATERIALES Y MÉTODOS:

Obtención de quinoxalinas 6 sustituidas regioisoméricas.



Esquema 1. Síntesis de 6-nitroquinoxalinas y 6-aminoquinoxalinas.

La síntesis de los regioisómeros quinoxalínicos (A y B) se realizó vía microondas a 600 watts monitoreando la reacción por cromatografía en capa fina. Posteriormente se recrystalizó el crudo de reacción en una mezcla AcOEt/MetOH 1:4, el sólido obtenido se disolvió en CDCl₃ para su estudio en un equipo Varian de 500 MHz adquiriendo el espectro de ¹H y ¹³C.

La mezcla regioisomérica de las nitroquinoxalinas A/B (Esquema 1) se hizo reaccionar a temperatura ambiente en agitación continua con cuatro equivalentes de SnCl₂, en EtOH/H₂O 7:3 durante 24 horas, la reacción se monitoreó por cromatografía en placa fina. Se realizaron lavados con acetato de etilo para extraer la fase orgánica y se secó al vacío. La mezcla de reacción fue disuelta en CDCl₃ para la obtención del espectro de ¹H y ¹³C.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

El espectro de la mezcla de reacción vía microondas (Figura 1) muestra la formación predominante de uno de los regioisómeros derivados de la 6-nitroquinoxalina sintetizados por vía microondas. La asignación de cada regioisómero se realizó por medio de un experimento HMQC ¹⁵N-¹H, la proporción de cada regioisómero A y B se efectuó tomando como referencia la diferencia del desplazamiento químico de los metilos (9a y 9b). El desplazamiento químico de la señal correspondiente al metilo que se encuentra en posición trans al sustituyente 6 nitro de la quinoxalina (regioisómero B), se vio más desplazada con respecto a la señal del metilo en posición cis al grupo nitro (Figura 1), esto puede atribuirse al efecto trans anular ejercido por el grupo nitro, observado en la 2-metil-3-fenil 6-nitro quinoxalina (isómero B).

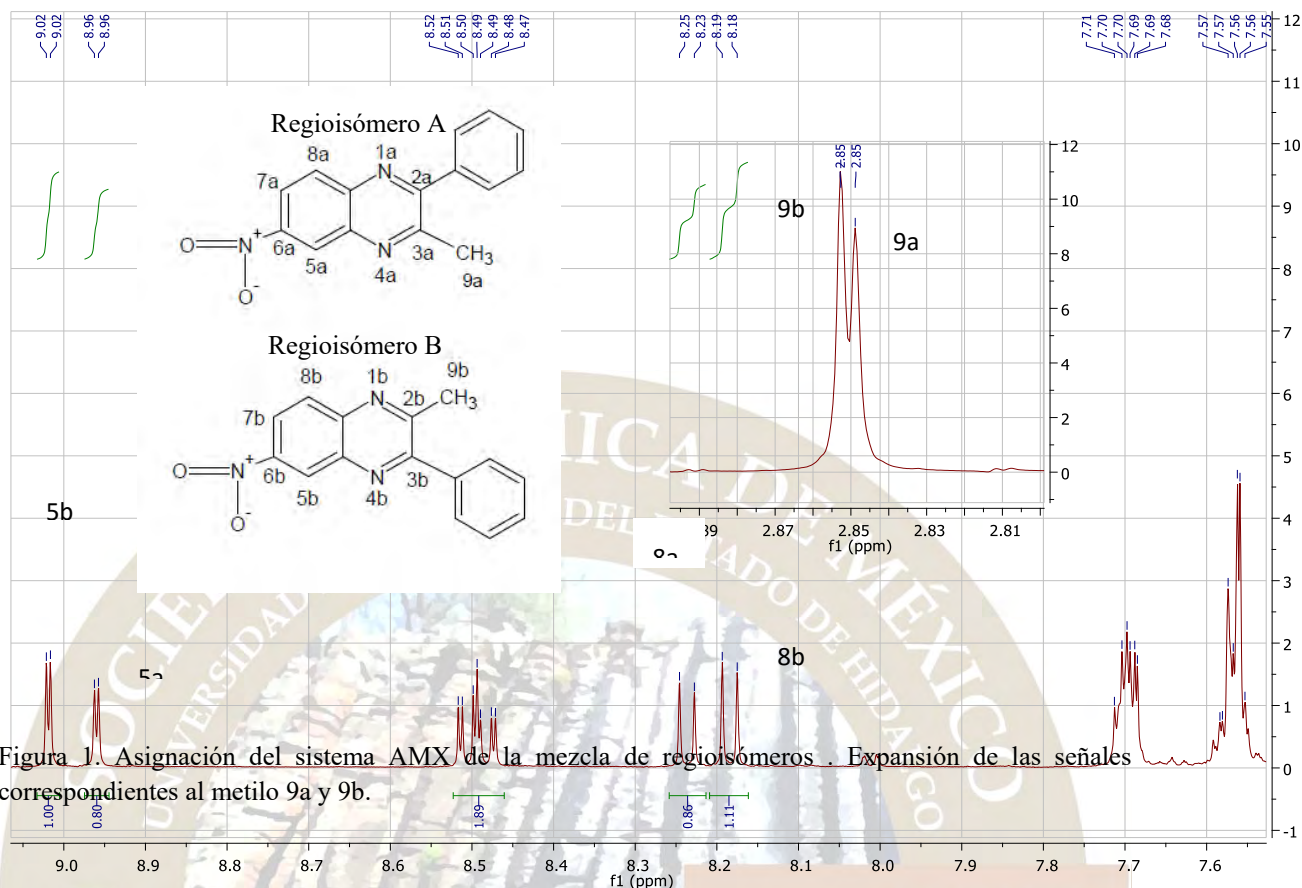


Figura 1. Asignación del sistema AMX de la mezcla de regioisómeros. Expansión de las señales correspondientes al metilo 9a y 9b.

Se asignaron y se integraron las señales del sistema AMX de cada regio isómero. Se seleccionaron los valores de las integrales de las señales 5a y 5b con los cuales se calculó la proporción del regioisómero A con respecto al B, el cual fue 58% para la 3-fenil-2-metil-6-nitroquinoxalina (regio isómero B) y 42% la 2-fenil-3-metil 6 nitroquinoxalina (regioisómero A).

En la reducción de la mezcla regioisomérica a temperatura ambiente y en agitación, se observó en el espectro ^1H la reducción preferente del regioisómero A produciendo en mayor proporción el regioisómero reducido C (Figura 2).

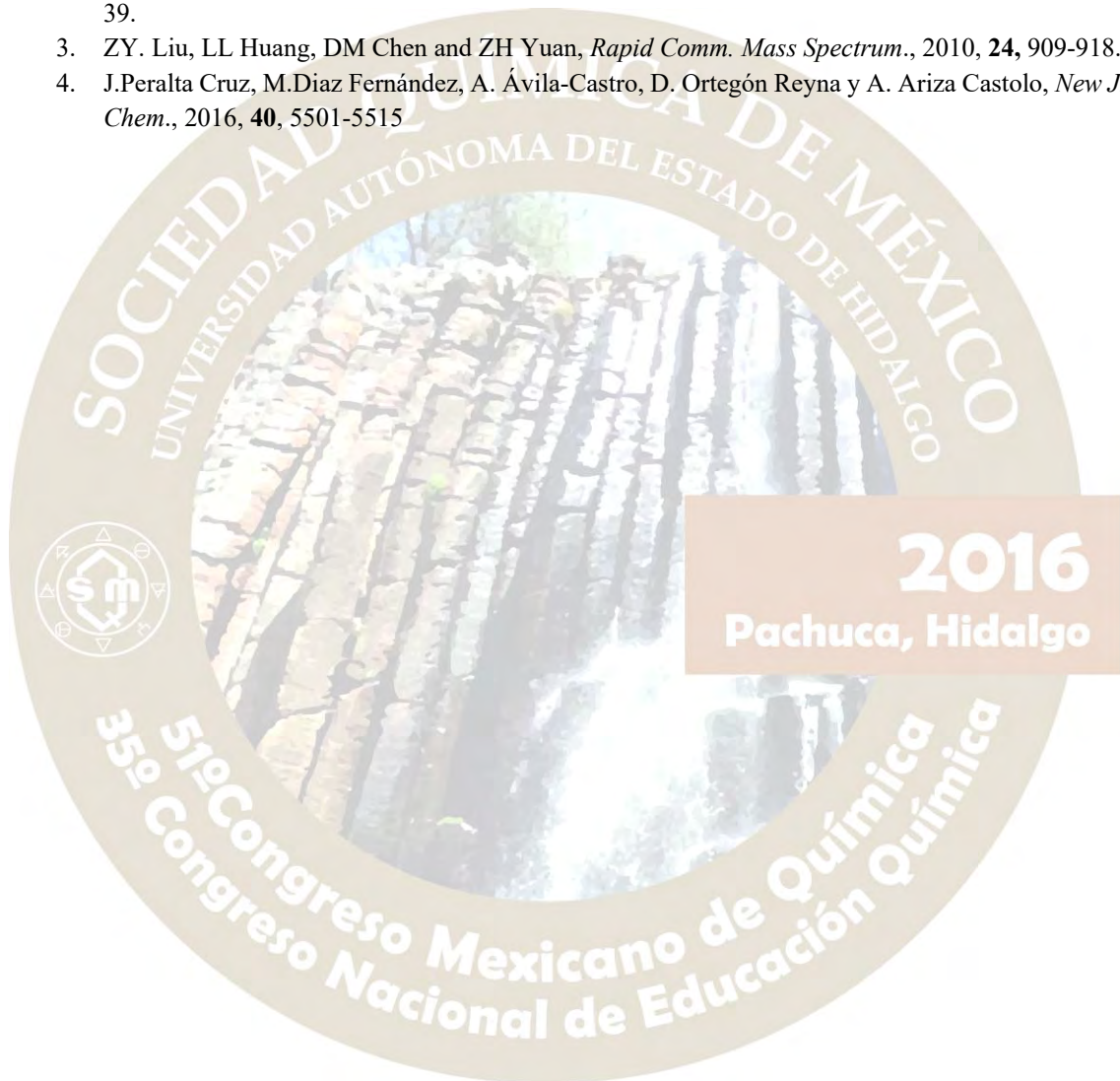
La mezcla de reacción de los compuestos A y B reducidos se muestran en la figura 2. Las señales marcadas con asterisco corresponden a las señales residuales del regioisómero A, las señales del regio isómero B se encuentran en mayor proporción dado a que el regioisómero B no se redujo. El sistema AMX correspondiente a la aminoquinoxalina C se encuentra entre 7.2 ppm y 7.1 ppm, más protegido en comparación a su correspondiente 6 nitroquinoxalina A, posiblemente debido al efecto electro donador del grupo amino al sistema aromático.

CONCLUSIONES

La síntesis asistida por microondas de nitroquinoxalinas 6-sustituidas fué analizada por $^1\text{H-RMN}$, los resultados indican que se llegó a la obtención de una mezcla regioisomérica 48/52 de los compuestos A /B. La reducción química con SnCl_2 de la mezcla regioisomérica A/B dió como resultado la formación preferencial de la 2-fenil-3-metil aminoquinoxalina C proveniente del regioisómero A.

BIBLIOGRAFÍA

1. A. Jaso, B.-Zarranz, I. Aldana and A. Monge. *J. Med Chem.*, 2005, **48**, 2019-2025.
2. J. Zhang, Q. Peng, S. Zhang, Y. Li, S. Li, H. Gao and Z. Zhou, *J. Mol. Structure.*, 2011, **987**, 34-39.
3. ZY. Liu, LL Huang, DM Chen and ZH Yuan, *Rapid Comm. Mass Spectrum.*, 2010, **24**, 909-918.
4. J.Peralta Cruz, M.Díaz Fernández, A. Ávila-Castro, D. Ortegón Reyna y A. Ariza Castolo, *New J. Chem.*, 2016, **40**, 5501-5515



La tiourea **1** y la urea **2** (Figura 2) se obtuvieron mediante el tratamiento de la 2-aminopiridina con el fenilisotiocianato o fenilisocianato en diclorometano a temperatura ambiente en un periodo de 4 a 24 horas respectivamente. Después de la purificación mediante cristalización y/o cromatografía en columna los compuestos fueron obtenidos en rendimientos del 99% y 98%.

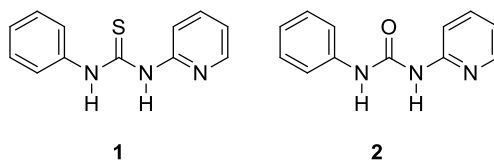


Figura 2. Organocatalizadores.

Los catalizadores **1** y **2** se hicieron reaccionar con el indol y los compuestos **3-9** mostrados en la tabla 1; logrando obtener los BIMs **10-16** (Figura 3) en rendimientos que van del 10 al 66% (Tabla 2).

Tabla 1. Sustratos carbonílicos utilizados.

 3	 4	 5	 6
 7	 8	 9	

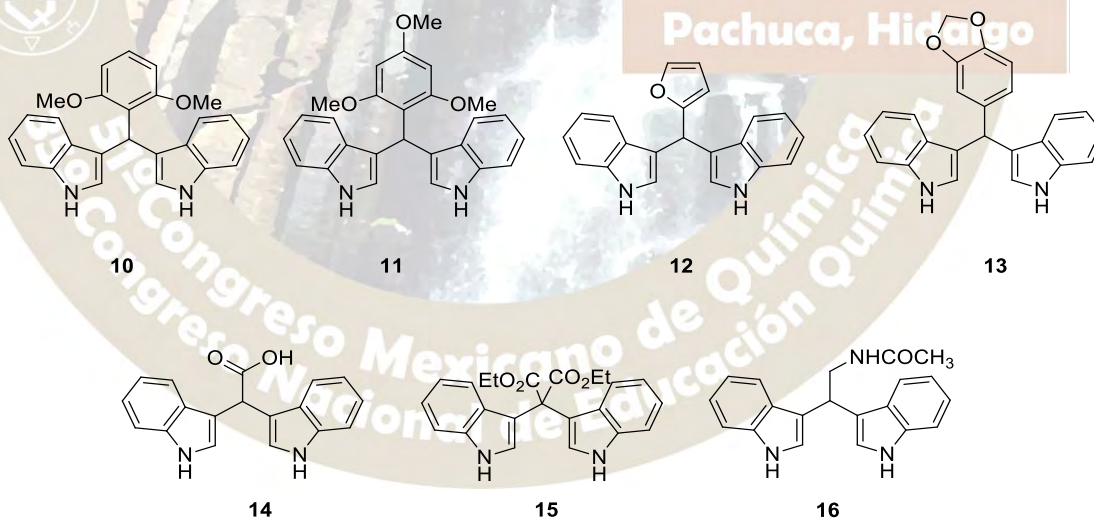


Figura 3. Bis(indolil)metanos.

Tabla 2. Resultados obtenidos con los catalizadores 1 y 2.

Reacción	Catalizador	Aldehído	Productos	Rendimiento %
1	1	3	10	30
2	2	3	10	15
3	1	4	11	31
4	2	4	11	10
5	1	5	12	66
6	2	5	12	20
7	1	6	13	50
8	2	6	13	10
9	1	7	14	50
10	2	7	14	21
11	1	8	15	64
12	2	8	15	25
13	1	9	16	32
14	2	9	16	15

Materiales y métodos

La asignación estructural inequívoca de los compuestos se realizó con ayuda de los métodos espectroscópicos y espectrométricos. Los espectros de infrarrojo (IR) se determinaron en un espectrómetro Thermo Scientific Nicolet iS10 usando reflectancia total atenuada ($\bar{\nu}$, cm^{-1}). Los puntos de fusión se determinaron en un aparato Fisher-Scientific y Fisher-Johns, y no están corregidos. Los espectros de RMN de (^1H , ^{13}C , DEPT, HETCOR y COSY) se determinaron en espectrómetro Varian Mercury Plus 400, usando CDCl_3 como disolvente y TMS como referencia interna. Los espectros de masas fueron obtenidos a 70 eV en espectrómetro thermo scientific trace 1300-ISQ. Los reactivos se compraron de la casa comercial Sigma-Aldrich. El seguimiento de las reacciones se llevó a cabo por medio de cromatografía en capa fina (CCF) y la separación de los productos obtenidos se realizó mediante cromatografía en columna, empacadas con gel de sílice grado (70-230 Mesh).

Conclusiones

La tiourea **1** y urea **2** se obtuvieron en buenos rendimientos y condiciones suaves de reacción, además se describen los primeros resultados demostrando la utilidad de estos compuestos como organocatalizadores en la síntesis de diferentes derivados de BIMs. Actualmente se trabaja en diferentes condiciones de reacción para incrementar el rendimiento y con el uso de otros catalizadores derivados de urea y tiourea.

Agradecimientos

Los autores agradecen el apoyo económico del CONACYT (183980) y CIC de la UMSNH.

Bibliografía

1. Joule, J. A. y Mills, K. *Heterocyclic Chemistry*, Blackwell Science, Oxford, 2000.
2. Eicher, T. Hauptmann, S. y Speicher, A. *The Chemistry of Heterocycles*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co, Weinheim, 2^{ed}, 2003.
3. García-Merinos, J. P. López-Ruiz, H. López, Y. Rojas-Lima, S. *Lett. Org. Chem.* 2015, 12, 33.
4. Cai, S.-X. Li, D.-H. Zhu, T.-J. Wang, F.-P. Xiao, X. Gu, Q.-Q. *Helv. Chim. Acta* 2010, 93, 791.
5. a) Dalko, P. I. Moisan, L. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2001, 40, 3726; b) Dalko, P. I. Moisan L. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2004, 43, 5138.



2016
Pachuca, Hidalgo

51° Congreso Mexicano de Química
35° Congreso Nacional de Educación Química

SÍNTESIS DE O-ETIL XANTATOS COMO AGENTES DE TRANSFERENCIA PARA POLIMERIZACIÓN TIPO RAFT

Martha Menes Arzate^{1,2}, Fernando León Cedeño², Tania Segura Moctezuma³, Rene Peralta³.

Universidad Nacional Autónoma de México.

¹Facultad de Medicina. Departamento de Farmacología.

²Facultad de Química. Departamento de Química Orgánica. División de Estudios de Posgrado.

Circuito Interior, Ciudad Universitaria,

Delegación Coyoacán. 04510, México, Distrito Federal.

³Centro de Investigación en Química Aplicada CIQA. Departamento de Procesos de Polimerización.

Blvd. Enrique Reyna No. 140, Saltillo Coahuila, México.

mmenesar@gmail.com

RESUMEN

La polimerización por adición, fragmentación y transferencia reversible de cadena (RAFT), por sus siglas en inglés *Reversible Addition Fragmentation chain Transfer*, ha recibido especial atención debido a su habilidad de crear estructuras poliméricas de peso molecular controlado y baja polidispersidad.¹ Con la finalidad de llevar a cabo reacciones de polimerización tipo RAFT en miniemulsión y empleando irradiación γ , se realizó la síntesis de cuatro Xantatos, en la que se utilizó como materia prima en común el bis-O-etil xantato **2**, el cual se sintetizó a partir de metóxido de sodio y disulfuro de carbono. Los Xantatos finales se generaron mediante una reacción entre el bis-O-etil xantato **2**, y el azobisnitrilo correspondiente.

INTRODUCCIÓN

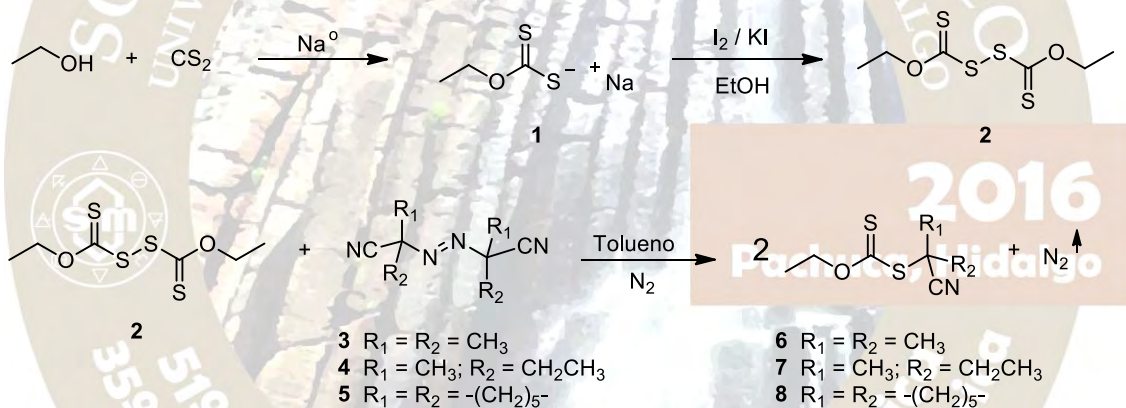
La polimerización por adición, fragmentación y transferencia reversible de cadena (RAFT), por sus siglas en inglés *Reversible Addition Fragmentation chain Transfer*, ha recibido especial atención debido a su habilidad de crear estructuras macromoleculares complejas y estructuras poliméricas de peso molecular controlado y baja polidispersidad.¹ En este tipo de polimerización se incorpora en la estructura un tiocarbonil, el cual actúa como agente de transferencia en una adición reversible a través de un mecanismo de fragmentación de transferencia.² Este método se basa en una rápida evolución de un equilibrio dinámico entre especies activas y durmientes (desactivadas), con el fin de lograr una polimerización radicalaria controlada de manera eficiente. Para lograr esto se deben tener en cuenta algunos criterios: 1) Una iniciación rápida comparada con la propagación, ya que es necesario que todas las cadenas sean creadas y crezcan simultáneamente. 2) La concentración de los radicales propagantes debe ser lo suficientemente baja como para disminuir sustancialmente los eventos de terminación al tiempo que se permite el crecimiento de las cadenas y 3) una velocidad rápida de intercambio entre las especies activas y durmientes, de tal forma que la mayoría de las cadenas en crecimiento estén en el estado durmiente y solo una pequeña fracción presente de radicales activos como grupos terminales en la cadena.

En la polimerización tipo RAFT generalmente se emplean Xantatos como agentes de transferencia, los cuales permiten llevar a cabo ese proceso controlado de polimerización radicalaria.³ La polimerización RAFT es la más versátil en términos de la diversidad de monómeros diferentes que pueden ser polimerizados con éxito.

Este trabajo tiene como objetivo llevar a cabo la síntesis de cuatro Xantatos, los cuales, se utilizarán como agentes de transferencia para procesos de polimerización por adición, fragmentación y transferencia reversible de cadena (RAFT), en miniemulsión e irradiación gama □

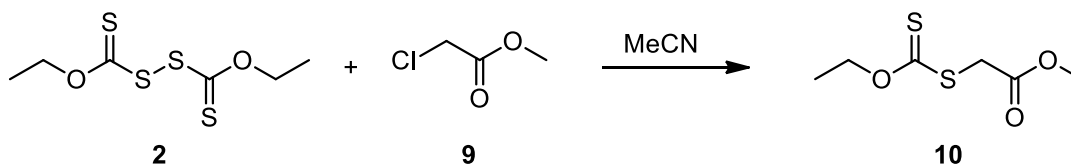
DISCUSIÓN DE RESULTADOS

La secuencia de síntesis que se llevó a cabo para obtener los Xantatos, que serán probados como agentes de transferencia para procesos de polimerización tipo RAFT en miniemulsión e irradiación gama, se inició con una reacción entre metóxido de sodio y disulfuro de carbono, el primero se generó a partir de metanol anhidro y sodio metálico, el producto obtenido fue un sólido amarillo que corresponde a la sal de *O*-etil carbonoditioato de sodio **1**, que después de ser recristalizada con etanol se obtuvo con un rendimiento del 91 %. Posteriormente se realizó una reacción de dimerización, haciendo reaccionar la sal **1** con yodo y yoduro de potasio disueltos en una pequeña cantidad de agua y utilizando etanol como disolvente. De esta manera se generó el dimero, bis-*O*-etil xantato **2**, el cual fue purificado por cromatografía en columna, y se obtuvo como un líquido amarillo con un rendimiento del 51 %. El bis-*O*-etil xantato **2**, se utilizó como materia prima común para obtener tres diferentes Xantatos, haciéndolos reaccionar con los azobisnitrilos **3**, **4** y **5**, para obtener los correspondientes Xantatos, el *O*-etil-S-(2-ciano-2-propil) ditiocarbonato **6**, *O*-etil-S-(2-ciano-2-butil) ditiocarbonato **7** y *O*-etil-S-(2-ciano-ciclohexil) ditiocarbonato **8**, los cuales fueron purificados por cromatografía en columna, empleando un gradiente de elución 100 a 97:03 de una mezcla Hexano:AcOEt los rendimientos de los productos obtenidos fueron del 80, 73, y 62 %, respectivamente, en todos los casos el producto es un líquido amarillo de olor desagradable. (Esquema 1).



Esquema 1. Síntesis de los Xantatos **6**, **7** y **8**.

El *O*-etil-S-(acetato de metilo) ditiocarbonato **10**, también se probará como agente de transferencia RAFT, y se sintetizó a partir del bis-*O*-etil xantato **2** y el cloroacetato de metilo **9**, utilizando acetonitrilo como disolvente, la reacción se llevó a cabo a temperatura ambiente. El compuesto **10**, así obtenido, se purificó por cromatografía en columna y dio como resultado un líquido ligeramente amarillo con un rendimiento del 85 %. (Esquema 2).



Esquema 2. Obtención del *O*-etil-S-(acetato de metilo) ditiocarbonato **10**.

El intermediario y los productos finales se caracterizaron por espectroscopia de IR, RMN ^1H y ^{13}C , así como, espectrometría de masas. Los desplazamientos químicos, la multiplicidad, las constantes de acoplamiento y la integración de los espectros de RMN, así como las señales características de los grupos funcionales del IR y el ion molecular y el pico base en los espectrómetros de masas obtenidos, se describen a continuación:

Bis-*O*-etil xantato **2**

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ ppm: 4.70 (q, $J=7.14$ Hz, 2H), 1.43 (t, $J=7.14$ Hz, 3H); ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ ppm: 207.5, 71.6, 13.6; IR (cm^{-1}) ν_{max} 2979, 1460, 1439, 1233, 1106, 1012; MS (EI) m/z (intensidad relativa) 242 (M^+ , 20), 76 (100).

O-Etil-S-(2-ciano-2-propil) ditiocarbonato **6**

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ ppm: 4.76 (q, $J=7.1$ Hz, 2H), 1.77 (s, 6H), 1.54 (t, $J=7.1$ Hz, 3H); ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ ppm: 207.7, 121.1, 70.6, 40.8, 27.2 (2), 13.4; IR (cm^{-1}) ν_{max} 2983, 2236, 1463, 1365, 1230, 1112, 1036, 998, 851. Anal. MS (EI) m/z (intensidad relativa) 189 (M^+ , 20), 74 (100).

O-Etil-S-(2-ciano-2-butil) ditiocarbonato **7**

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ ppm: 4.75 (q, $J=7.12$ Hz, 2H), 2.09-1.84 (m, 2H), 1.77 (s, 3H), 1.53 (t, $J=7.12$ Hz, 3H), 1.16 (t, $J=7.41$ Hz, 3H); ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ ppm: 207.9, 120.2, 70.6, 46.3, 32.5, 24.9, 13.4, 9.3; IR (cm^{-1}) ν_{max} 2979, 2235, 1458, 1365, 1229, 1113, 1036, 999, 851. Anal. MS (EI) m/z (intensidad relativa) 203 (M^+ , 20), 74(100).

O-Etil-S-(2-ciano-ciclohexil) ditiocarbonato **8**

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ ppm: 4.74 (q, $J=7.12$ Hz, 2H), 2.40-2.29 (m, 2H), 1.83-1.65 (m, 7H), 1.52 (t, $J=7.12$ Hz, 3H), 1.41-1.25 (m, 1H); ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ ppm: 207.9, 119.7, 70.5, 47.2, 35.5, 24.6, 22.8, 13.4, 11.1.; IR (cm^{-1}) ν_{max} 2937, 2237, 1450, 1366, 1228, 1112, 1038, 1007, 852. Anal. MS (EI) m/z (intensidad relativa) 229 (M^+ , 27), 108 (100).

O-Etil-S-(acetato de metilo) ditiocarbonato **10**

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ ppm: 4.65 (q, $J=7.12$ Hz, 2H), 3.93 (s, 2H), 3.76 (s, 3H), 1.42 (t, $J=7.12$ Hz, 3H); ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ ppm: 212.4, 168.3, 70.6, 52.7, 37.6, 13.6; IR (KBr , cm^{-1}) ν_{max} 2953, 1738, 1435, 1216, 1149, 1110, 1042, 1000, 883. Anal. MS (EI) m/z (intensidad relativa) 194 (M^+ , 92), 74 (100).

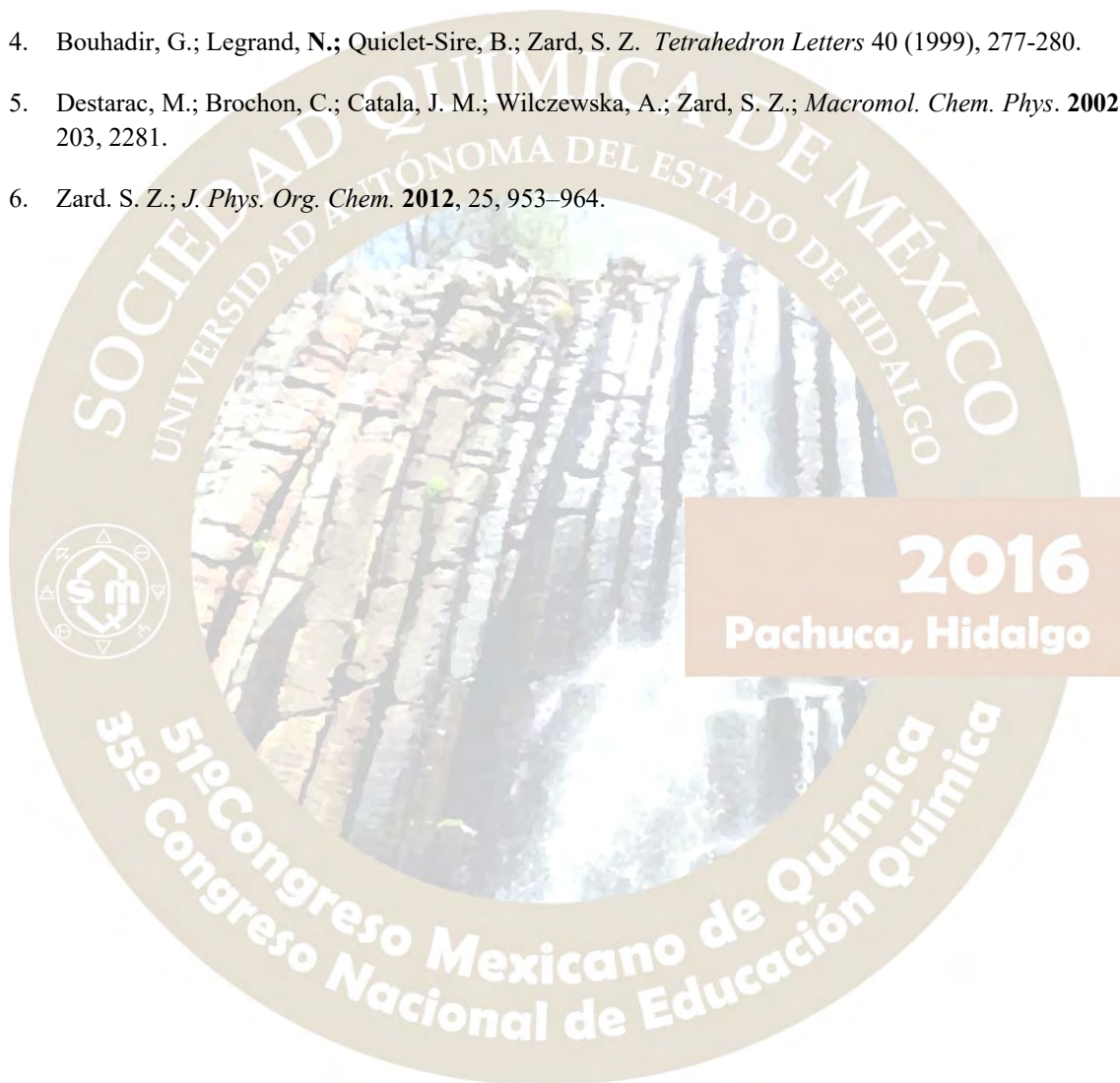
CONCLUSIONES

Se propuso una secuencia sintética modificada con respecto a la reportada en la bibliografía^{4,5,6} para obtener Xantatos. De acuerdo a esta metodología fue posible sintetizar los Xantatos: *O*-etil-S-(2-ciano-2-propil) ditiocarbonato **6**, *O*-etil-S-(2-ciano-2-butil) ditiocarbonato **7**, *O*-etil-S-(2-ciano-ciclohexil) ditiocarbonato **8** y *O*-etil-S-(acetato de metilo) ditiocarbonato **10** a partir del bis-*O*-etil xantato **2**, materia prima en común. Los productos obtenidos se caracterizaron con base a sus propiedades espectroscópicas mediante IR, RMN ^1H y ^{13}C y por espectrofotometría de masas.

Los Xantatos obtenidos se probarán como agentes de transferencia para polimerización tipo RATF en miniemulsión y empleando irradiación gama.

REFERENCIAS

1. Moad G.; Rizzarde, E.; Thang, S. H.; *Accounts of chemical research*, **2008**, 41 (9), 1133. b) Moad G.; Rizzarde, E.; Thang, S. H.; *Australian Journal of Chemistry*, **2006**, 59 (10), 669. c) Mayadunn, R. T.; *Macromolecules*, **1999**, 32, 6077.
2. Chiefari, J.; *Macromolecules*, **2003**, 36 (7), 2273. b) Keddie, D. J.; *Macromolecules*, **2012**, 45 (13), 5321.
3. Perrier, S.; Takolpuckdee, P.; *Journal of Polymer Science, Parte A, Polymer Chemistry*, **2005**, 43 (22), 5347.
4. Bouhadir, G.; Legrand, N.; Quiclet-Sire, B.; Zard, S. Z. *Tetrahedron Letters* 40 (1999), 277-280.
5. Destarac, M.; Brochon, C.; Catala, J. M.; Wilczewska, A.; Zard, S. Z.; *Macromol. Chem. Phys.* **2002**, 203, 2281.
6. Zard, S. Z.; *J. Phys. Org. Chem.* **2012**, 25, 953-964.



SÍNTESIS Y RESOLUCIÓN DE LA 2-(*tert*-BUTIL)-3-METIL-2,3-DIHI-DROQUINAZOLIN-4(1H)-ONA COMO PRECURSOR EN LA SÍNTESIS ENANTIOSELECTIVA DE ÁCIDOS 2-AMINOCICLOHEXAN-CARBOXÍLICOS.

Adrian Méndez Ochoa¹, Montserrat Juarez Cruz², Jaime Escalante García¹

¹Centro de Investigaciones Químicas, Instituto de Investigación en Ciencias Básica y Aplicadas, Universidad Autónoma del Estado de Morelos.

²Escuela de Técnicos Laboratoristas, Universidad Autónoma del Estado de Morelos.

2009404340@uaem.mx

Resumen

Existen diversas metodologías para la síntesis racémica y resolución de ácidos 2-aminociclohexancarboxílicos. Dichos compuestos han resultado de gran interés debido a las aplicaciones sintéticas y biológicas que pueden presentar.

En este trabajo se realizó la síntesis y resolución de la 2-(*tert*-butil)-3-metil-2,3-dihidroquinazolin-4(1H)-ona como potencial precursor en la síntesis enantioselectiva de los derivados ácidos 2-aminociclohexancarboxílicos.

Introducción

Los β-amino ácidos están presentes en los péptidos y diferentes heterociclos, y sus formas libres y derivados exhiben efectos farmacológicos interesantes.¹ Las síntesis de los β-amino ácidos cíclicos han despertado un interés considerable en las últimas 2 décadas como resultado de su presencia en compuestos farmacológicamente activos, otros productos biológicamente relevantes, y péptidos importantes. Los grupos más grandes e importantes de aminoácidos cíclicos son los que tienen cinco o de seis eslabones.²

La presencia de dos centros estereogénicos en la molécula da como resultado cuatro configuraciones posibles; dos isómeros *cis* [(*R,S*) y (*S,R*)] y dos *trans* [(*R,R*) y (*S,S*)] como se muestra en la Figura 1.

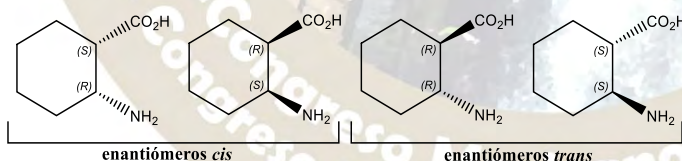


Figura 1. Ácidos 2-aminociclohexan-1-carboxílicos.

En 2004 Priego y colaboradores reportaron la síntesis de los cuatro ácidos 2-aminociclohexancarboxílicos enantioméricamente puros, partiendo de la hidrogenación catalítica de una 4-(*1H*)-Quinazolinona (Figura 2) obteniendo los isómeros *cis*- y los *trans*- a partir de la epimerización de las octahidroquinazolinonas *cis*- finalmente la hidrólisis con HCl de estas dio como resultado la síntesis de los ácidos enantioméricamente puros.³

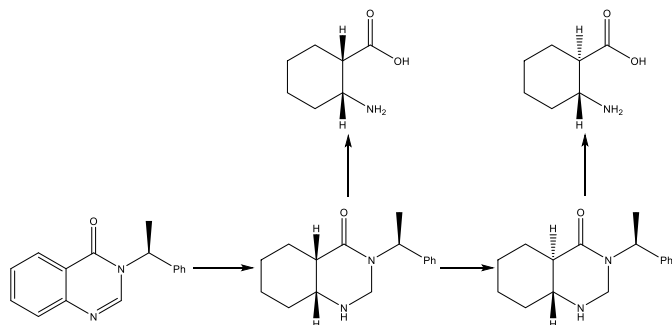


Figura 2. Ruta de síntesis general para la obtención de los ácidos 2-aminociclohexancarboxílicos.

Estos resultados motivaron a hacer un análisis de la molécula utilizada por Priego, proponiendo así el presente trabajo con el fin de obtener una ruta de síntesis diastereoselectiva para un solo isómero de los ácidos 2-aminociclohexancarboxílicos.

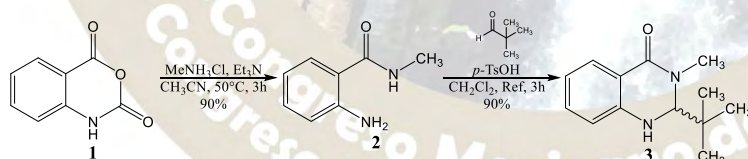
Justificación

La incorporación de un grupo *tert*-butilo en la posición 2 es una nueva estrategia hacia una hidrogenación enantioselectiva sobre un enantiómero de la 2-(*tert*-butil)-3-metil-2,3-dihidroquinazolin-4(1H)-ona. Estructuras de rayos X demuestran que este sustituyente tiene una disposición pseudo-axial, misma puede dirigir la hidrogenación por la cara opuesta.

La resolución de la 2-(*tert*-butil)-3-metil-2,3-dihidroquinazolin-4(1H)-ona representa un reto importante pues son precursores importantes en la síntesis enantioselectiva de octahidroquinazolinonas y sus respectivos derivados ácidos 2-aminociclohexancarboxílicos. En el presente trabajo se discuten las variantes utilizadas para la resolución de estas quinazolinonas.

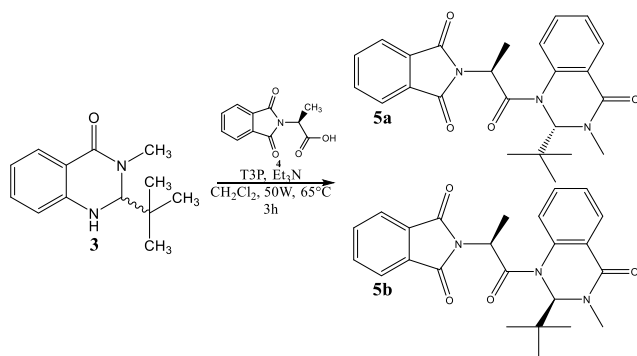
Discusión de resultados

La síntesis de la 2-(*tert*-butil)-3-metil-2,3-dihidroquinazolin-4(1H)-ona (**4**) comenzó con la preparación de la 2-amino-*N*-metilbenzamida (**2**), donde el anhídrido isotóico (**1**) sufre un ataque nucleofílico en la posición 4 por parte de la metil amina, produciendo así el compuesto **2**, posteriormente se realizó la ciclocondensación de la 2-amino-*N*-metilbenzamida (**2**) con pivalaldehído (Esquema 1).



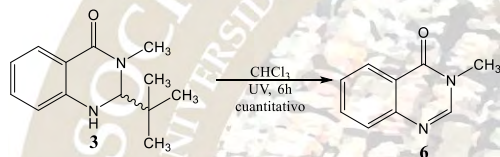
Esquema 1. Síntesis de la 2-(*tert*-butil)-3-metil-2,3-dihidroquinazolin-4(1H)-ona.

La resolución de la mezcla racémica de la quinazolinona **3** se realizó utilizando el ácido (*S*)-2-(1,3-dioxisoindolin-2-il) propanoico (**4**)⁴ como auxiliar quiral para obtener los diastereoisómeros **5a** y **5b** (Esquema 2).



Esquema 2. Síntesis de los diastereoisómeros **5a** y **5b**.

Debido a que en la estrategia de síntesis se emplea un exceso de 0.2 equivalentes de materia prima y con el objetivo de una mejor purificación de los compuestos **5a** y **5b** se realizó la descomposición de la materia prima (**3**) por acción de la luz ultravioleta como ha sido reportado previamente por nuestro grupo de investigación para obtener la quinazolinona **6** (Esquema 3)⁵, un compuesto con un RF menor, lo que permitió la purificación de los diastereoisómeros de manera eficiente.



Esquema 3. Descomposición de la quinazolinona **3**.

La reacción de formación de los compuestos **5a** y **5b** se optimizó, las condiciones de reacción experimentadas se resumen en la tabla 1.

Exp.	Disolvente	QNZ 3 (mmol)	AQ 4 (eq)	T3P (eq*)	TEA (eq*)	T (°C)	t (h)	P (W)	5a (%)	5b (%)
1	CH ₂ Cl ₂	0.5	0.8	1.7	7.5	0-24	24	/	11	/
2	CH ₂ Cl ₂	0.5	1.2	1.7	7.5	80	5	/	/	/
3 ^a	AcOEt	0.5	2	4	8	165	2	70	/	/
4	CH ₂ Cl ₂	0.5	2	3	8	65	3	50	18	/
5 ^b	CH ₂ Cl ₂	0.275	2	3	8	65	3	50	18	/
6	CHCl ₃	1	1.5	3	6	65	8	50	12	13
7	CH ₂ Cl ₂	1	2	6	8	65	10	50	39	

*Equivalentes con respecto al AQ **4**
^a No se realizó purificación por formación de muchos subproductos
^b Se adicionó 0.1 eq DMAP como catalizador

Tabla 1. Condiciones de reacción.

Los rendimientos para el compuesto **5b** de los experimentos 1, 4 y 5 no se determinaron debido a que la purificación por columna no fue posible pues en esos momentos no se había explorado la reacción de descomposición de la quinazolinona **3** como estrategia para facilitar la purificación de los compuestos **5a** y **5b**.

En la figura 3 se muestran los espectros de RMN de hidrogeno correspondientes a los compuestos **5a** y **5b** con los cuales se comprueba la formación de los derivados de interés.

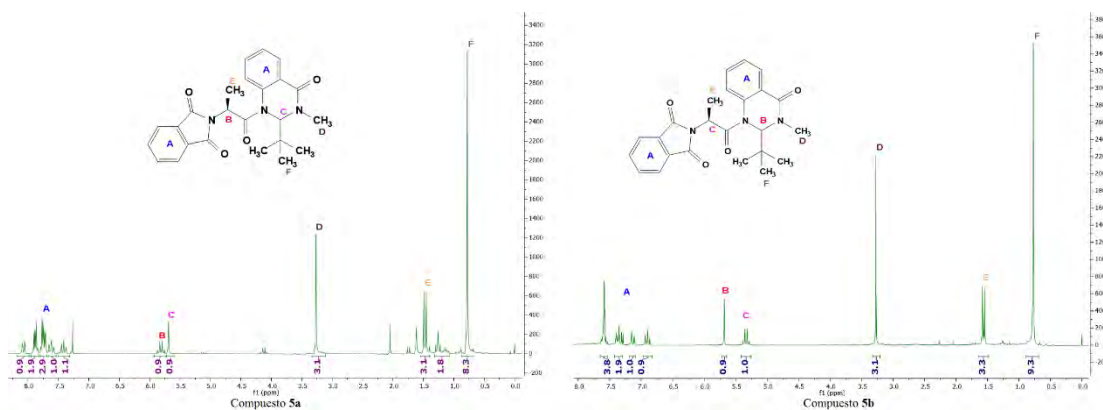


Figura 3. Espectros de RMN de Hidrogenos de **5a** y **5b**.

Conclusiones

- ✓ Se sintetizó la 2-(*tert*-butil)-3-metil-2,3-dihidroquinazolin-4(1H)-ona (**3**) con un buen rendimiento a partir del anhídrido isatoico.
- ✓ Se obtuvieron los diastereoisómeros **5a** y **5b** con lo cual se resolvió el centro estereogénico de la quinazolinona **3**.
- ✓ Se caracterizaron los compuestos **5a** y **5b** por Resonancia Magnética Nuclear de Hidrogeno.

Bibliografía.

1. Fülöp F., *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 2181.
2. Kiss L.; Fülöp F., *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 1116.
3. Priego J., Flores P., Ortiz-Nava C., Escalante J., *Tetrahedron: Asymmetry* **2004**, *15*, 3545.
4. Cabrera-Rivera, F.A.; Escalante, J. *Int. J. Org. Chem.*, **2014**, *4*, 48.
5. Cabrera-Rivera, F.A.; Ortiz-Nava, C.; Escalante, J.; Hernández-Pérez, J.; Hô, M. *Synlett* **2012**, *23*, 1057.

SÍNTESIS TOTAL DE LOS CARBAZOLES NATURALES CLAUAILA A Y 7-METOXI-O-METILMUKONAL

Roberto Israel Hernández Benítez, Vanessa G. Pelayo González,
Francisco Delgado y Joaquín Tamariz*
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: la_caida_de_israel@yahoo.com.mx, jtamarizm@yahoo.com.mx

RESUMEN

Se describe la síntesis total de dos carbazoles naturales, Clauraila A (**1**) y 7-Metoxi-O-metilmukonal (**2**). La ruta sintética comprendió la formación de las enamionas **5a-b** derivadas de la reacción entre las anilinas **3a-b** y la 1,3-ciclohexanodiona (**4**). La posterior aromatización empleando Pd/C a elevada temperatura y metilación con yoduro de metilo condujo a las diarilaminas **6a-b**. Finalmente, la ciclación de estas últimas catalizada con Pd(OAc)₂ y oxidación del metilo procuró los carbazoles naturales en buenos rendimientos globales: **1** (42-46%) y **2** (75-85%) y en cinco etapas de reacción.

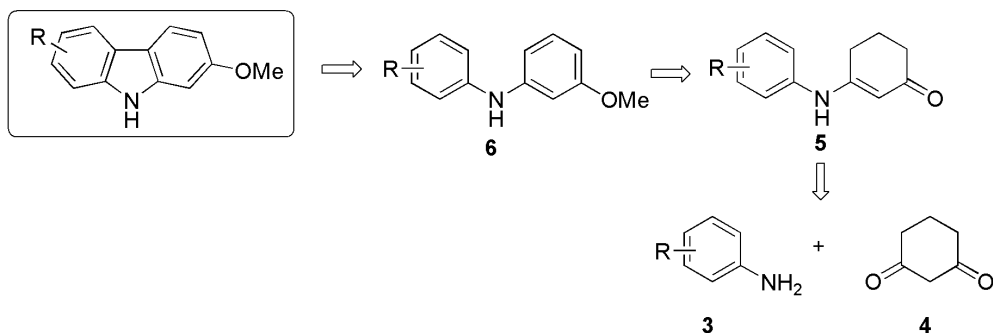
INTRODUCCION

Los carbazoles naturales aislados de fuentes naturales han despertado un gran interés recientemente en química medicinal, debido a su comprobada actividad biológica frente a diversos tipos de cáncer, ya que es conocida su acción antitumoral, así como antiinflamatoria, antimicrobiana, y antioxidante, entre otras.¹ Recientemente, el carbazol natural Clauraila A (**1**) fue aislado de raíces de la planta *Clauseana harmandiana* y ha presentado una importante actividad citotóxica frente a cáncer de pulmón en humanos de línea celular NCI-H187.²

Por otro lado, el carbazol natural 7-Metoxi-O-metilmukonal (**2**) fue aislado de las raíces de la planta *Murraya siamesis* en Tailandia. A este carbazol se le ha asociado una gran variedad de actividades biológicas, entre las cuales destacan su actividad antiplaquetaria en conejos, así como su actividad anti-VIH en humanos.³

Previamente, hemos reportado la obtención de diversos carbazoles naturales y no naturales a través de la preparación de las enamionas **5** mediante la condensación de diversas anilinas **3** y 1,3-ciclohexanodiona (**4**), los cuales fueron aromatizados en presencia de Pd/C (10%) y alta temperatura, seguido por protección del fenol resultante con yodometano para obtener así las diarilaminas **6**. Finalmente, estas últimas fueron cicladas mediante catalisis de Pd(II) bajo irradiación de microondas (MW) proporcionando así los carbazoles precursores de los productos naturales.⁴ El carbazol natural Clauraila A (**1**) fue sintetizado previamente en nuestro grupo de investigación mediante una estrategia sintética diferente, la cual consistió como etapa clave en la cicloadición regioselectiva de dienos exocíclicos de oxazolidinona frente a la acroleína.⁵

Esquema 1



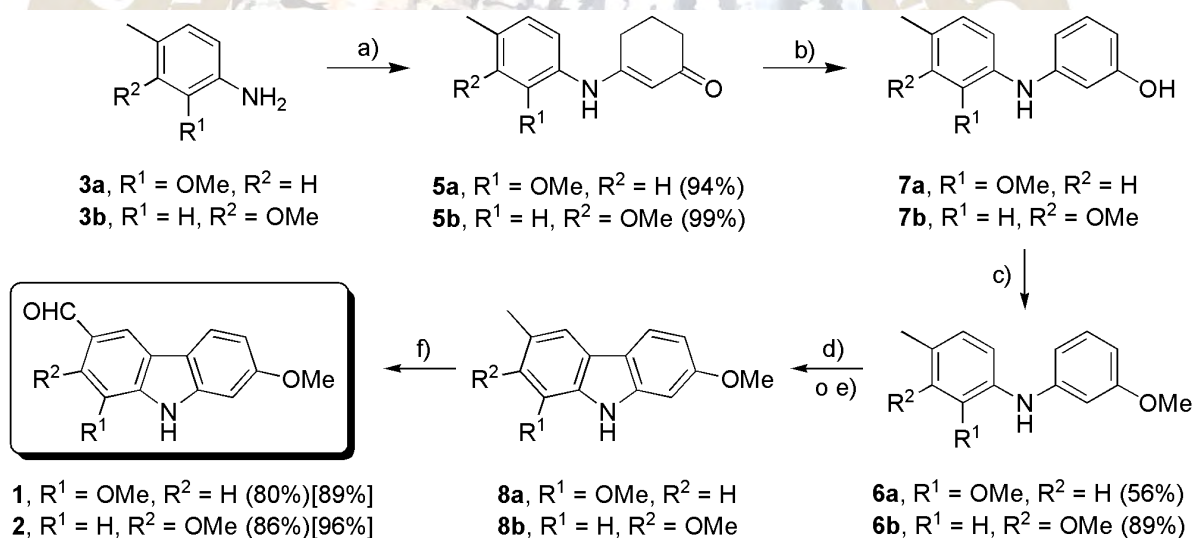
RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Aplicando la ruta sintética previamente descrita,⁴ se llevó a cabo la condensación de las anilinas **3a-b** con **4** mediante irradiación de MW obteniendo las enaminonas **5a-b** (Esquema 2). La aromatización de estas últimas en presencia de Pd/C (10%) en xileno, bajo condiciones de alta temperatura (350 °C) y prolongados tiempos de reacción (168 h), y posterior protección de los fenoles resultantes **7a-b** con yodometano condujo a las correspondientes diarilaminas **6a-b** en rendimientos de moderados a buenos.

Las diarilaminas **6a-b** fueron cicladas a los correspondientes carbazoles mediante catálisis con Pd(OAc)₂. Se exploraron dos condiciones de reacción: (a) en presencia de Cu(OAc)₂ e irradiación con microondas (130 °C, 60 min); (b) ácido píválico, K₂CO₃ (140 °C, 12 h). Posteriormente, los crudos de reacción fueron tratados con un exceso de DDQ para llevar a cabo la oxidación del metilo aromático y así obtener los carbazoles naturales Clauraila A (**1**) y 7-Metoxi-*O*-metilmukonal (**2**) en buenos rendimientos (Esquema 2).

Como se observa, la diferencia en rendimientos entre ambos métodos es muy similar (los rendimientos entre paréntesis son el resultados del método (a), en tanto que los rendimientos entre corchetes son debidos al método (b)). Sin embargo, la obtención de los carbazoles mediante irradiación de MW reduce considerablemente los tiempos de reacción de 12 horas a tan sólo 60 minutos.

Esquema 2



- a) 1,3-ciclohexanodiona (**4**) (1.0 eq), pTsOH (10% mmol), MW (100 W), 130 °C, 4.5 h.
b) Pd/C (10%) (1.0 eq), xileno, 350 °C, 7 días.
c) Mel (3.0 eq), K₂CO₃ (2.0 eq), acetona, 60 °C, 12 h.
d) Pd(OAc)₂ (10% mmol), Cu(OAc)₂ (2.5 mol eq.), MW (100 W), 130 °C, 0.5 h.
e) Pd(OAc)₂ (10% mmol), K₂CO₃ (10% mmol), ácido píválico, 140 °C, 12 h.
f) DDQ (4.0 eq), MeOH/acetona/H₂O (6:3:1), 20 °C, 15 - 60 min.

CONCLUSIONES

Se describió una metodología versátil para las síntesis de carbazoles naturales Clauraila A (**1**) y 7-Metoxi-*O*-metilmukonal (**2**) a través de la reacción de aromatización de las enaminonas **5a-b** empleando Pd/C como etapa clave, así como la ciclación de las diarilaminas **6a-b** mediante dos metodologías: irradiación de MW y calentamiento térmico empleando ácido píválico en donde la catálisis fue llevada a cabo mediante el uso de Pd(II), obteniéndose buenos rendimientos globales para ambas metodologías: **1** (42-46%) y **2** (75-85%), y en tan solo cinco etapas de reacción.

REFERENCIAS

1. a) Shen, D. Y.; Chan, Y.- Y.; Hwang, T.- L.; Huang, S. -C.; Kuo, P.-C.; Thang, T. D.; Lee, E. J.; Damu, A. G.; Wu, T.-S. *J. Nat. Prod.* **2014**, *77*, 1215. b) Pieroni, M.; Girmay, S.; Sun, D.; Sahu, R.; Tekwani, B. L.; Tan, G. T.; *ChemMedChem*, **1895**, *2012*, *7*. c) Fumagalli, F.; da Silva Emery, F. *Tetrahedron Lett.*, **2015**, *56(18)*, 2307-2310.
2. Sonsiang, U.; Thongthoom, T.; Boonyarat, C.; Yenjai, C. *J. Nat. Prod.* **2011**, *74*, 208.
3. Hesse, R.; Krahl, M. P.; Jäger, A.; Kataeva, O.; Schmidt, A. W.; Knölker, H. J. *Eur. J. Org. Chem.* **2014**, 4014-4018.
4. a) Bautista, R.; Montoya, P. A.; Rebollar, A.; Burgueño, E.; Tamariz, J. *Molecules*, **2013**, *18*, 10334. b) Bautista, R.; Jerezano, A. V.; Tamariz, J. *Synthesis*, **2012**, *44*, 3327.
5. Bautista, R.; Benavides, A.; Jiménez-Vázquez, H. A.; Tamariz, J. *Nat. Prod. Res.* **2013**, *27*, 1749.



SÍNTESIS DE LA MEZCLA ENANTIOMÉRICA DE LOS DERIVADOS *CIS*-HIDROGENADOS 3-(ACETAMIDOMETIL)-2,3-DIHIROBENZOFURANO-2-CARBOXILATO DE ETILO

Arturo Coaviche Yoval a.cy2@hotmail.com, Héctor Luna¹, Ricardo Tovar Miranda², José G. Trujillo Ferrara³.

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, IPN, Plan de San Luis y Díaz Mirón s/n Col. Casco de Santo Tomas, Del. Miguel Hidalgo, C.P. 11340, Cd. de México.

RESUMEN:

El ácido γ -aminobutírico (GABA) es el principal neurotransmisor del SNC en los mamíferos y se ha documentado que la deficiencia de GABA se asocia con importantes desórdenes neurológicos tales como la epilepsia y enfermedad de Parkinson. Por otro lado los benzofuranos son compuestos heterocíclicos que ocupan un lugar destacado en la química medicinal debido a su amplia gama de actividades biológicas. En el presente trabajo se describe la síntesis del benzofurano análogo de GABA (*2-carboxi-3-metilaminobenzofurano*) y sus derivados *cis*-hidrogenados.

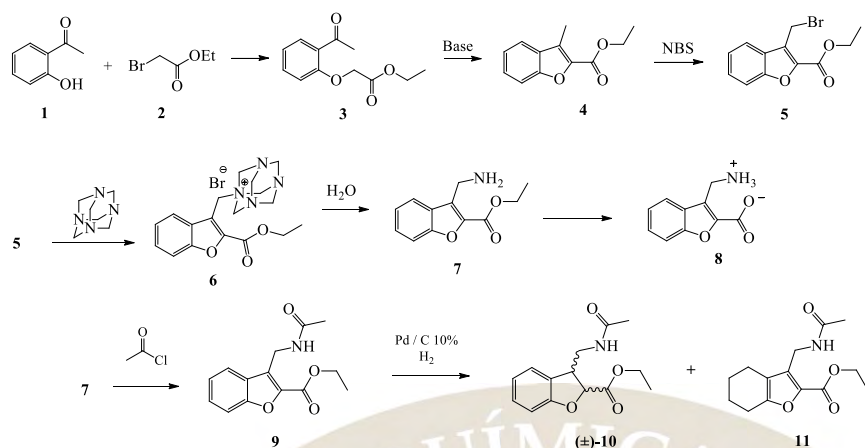
INTRODUCCIÓN:

El ácido γ -aminobutírico (GABA) es un importante neurotransmisor en el sistema nervioso central (SNC) de los mamíferos donde juega un papel inhibitor moderando la actividad cerebral, ya que amortigua los efectos de neurotransmisores excitadores tales como glutamato y la acetilcolina. La deficiencia de GABA está asociada con importantes desórdenes neurológicos tales como la epilepsia, Huntington corea, Parkinson, enfermedad de Alzheimer y dolor neuropático en adición a desordenes psiquiátricos, tales como la ansiedad, insomnio y la depresión.¹

Los benzofuranos son compuestos heterocíclicos muy versátiles y de gran valor medicinal que han sido aplicados en diversas áreas terapéuticas como el cáncer, trastornos psicotrpicos, desordenes del SNC, VIH, diabetes, etc., y en otros campos de la química y la agricultura.² Algunos fármacos sintéticos o de productos naturales y candidatos con valor clínico contienen ya sea un benzofurano o una subunidad 2,3-dihidrobenzofurano³ que a menudo es incorporado como núcleo central en diversos agentes farmacéuticos⁴ como por ejemplo la amiodarona, galantamina, efaroxan, entre otros.⁵ Por lo tanto, los derivados de benzofuranos son de especial interés en el diseño y descubrimiento de nuevas moléculas fisiológica y farmacológicamente activas.²

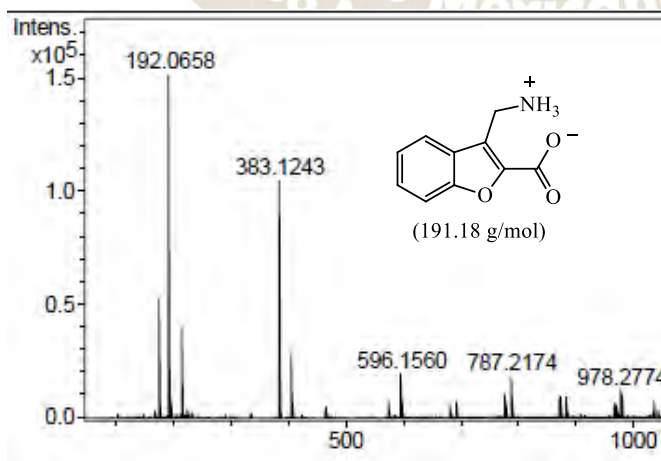
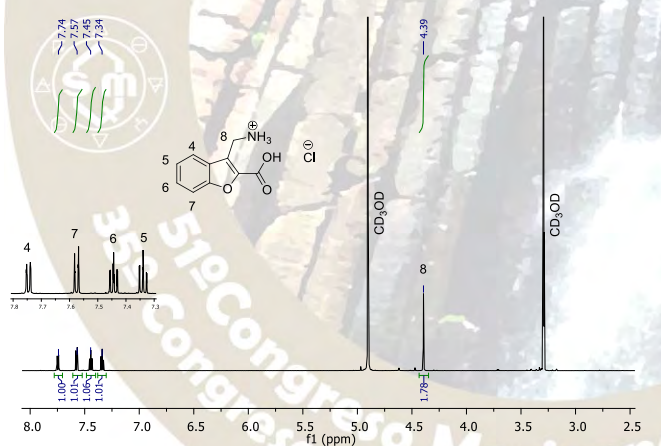
El objetivo de esta contribución es diseñar una ruta de síntesis de una serie de benzofuranos 2,3-disustituidos análogos de GABA así como sus isómeros hidrogenados (Esquema 1).

RESULTADOS:



Esquema 1. Esquema de síntesis.

A partir de una eterificación tipo Williamson entre 2-acetilfenol y bromoacetato de etilo, seguida de una condensación aldólica intramolecular se obtuvo el núcleo de benzofurano.⁶ Posteriormente se realizó la bromación bencílica por radicales libres y el bromo fue sustituido por el grupo amino mediante una reacción S_N2 con hexametilentetramina, el aminoéster fue hidrolizado en medio alcalino para obtener el aminoácido final *2-carboxy-3-metilaminobenzofurano* **8** (25%) Figura 1. Por otro lado se acetilo el grupo amino del aminoéster **7** para la hidrogenación catalítica⁷ y de esta manera obtener la mezcla racémica de los derivados *cis*-hidrogenados del compuesto *3-(acetamidometil)-2,3-dihidrobenzofurano-2-carboxilato de etilo* (±)-**10** (10.34%) [α]_D²⁰ -0.002, Figura 2. Todos los productos fueron caracterizados mediante RMN, IR y HRMS, la mezcla racémica se analizó por HPLC.



2016
Pachuca, Hidalgo

Figura 1. Caracterización del compuesto **8** por RMN ¹H y HRMS.

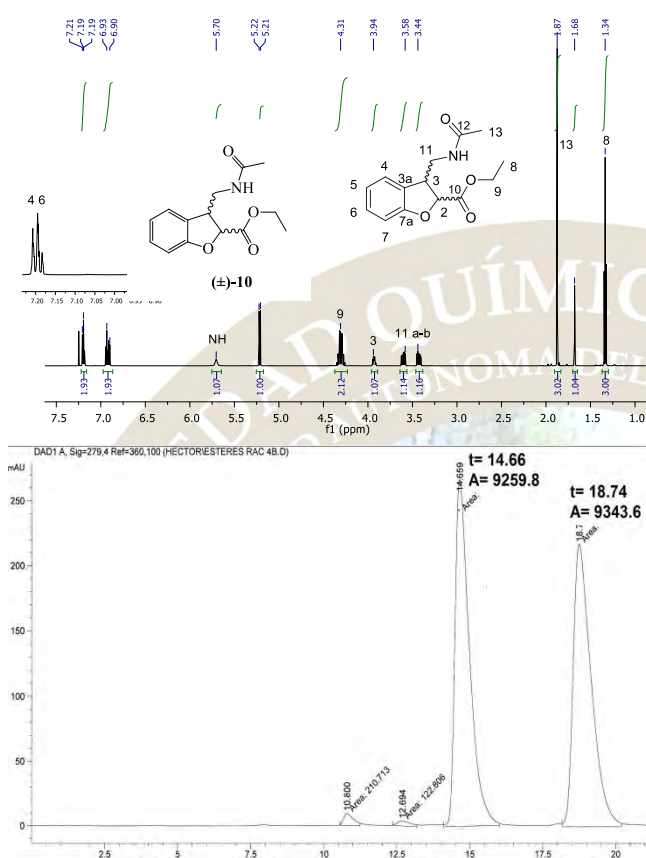


Figura 2. Espectro de RMN ¹H de (±)-**10** análisis de HPLC

MATERIALES Y MÉTODOS:

Los reactivos y disolventes se obtuvieron de Sigma- Aldrich. La cromatografía en capa fina se realizó en placas de aluminio de sílicagel 60 F₂₅₄ de Merck eluidas con Hexano-AcOEt y detectadas con lámpara de UV a 254 nm. Los productos fueron purificados en columna cromatográfica usando sílicagel Flash 60 (0.040 - 0.063 mm) comprado de Merck, y se elucidaron por RMN desarrollado en un Bruker AV-500 MHz en CDCl₃ y CD₃OD (¹H 300 MHz, ¹³C 75 MHz). Para el análisis de HPLC (Agilent 1260) se utilizó una columna Chiralcel OJ-H (4.6 x 250 mm.) y como fase móvil una mezcla de hexano / *i*-PrOH (70:30) a una velocidad de flujo de 0.4 mL/min y detector de UV a una longitud de onda de 279 nm. a 25 °C. La rotación específica [α]_D²⁰ fue medida en un polarímetro Perkin-Elmer 241. La espectrometría de Masas de alta resolución (HRMS) se realizó por el método (ESI) desarrollada con un equipo Bruker micrOTOF-Q-II instrument.

CONCLUSIONES:

- Se estableció la ruta de síntesis para preparar benzofuranos 2,3-disustituidos análogos de GABA obteniéndose el compuesto **8** con un rendimiento global de 25 %.
- Se sintetizaron los derivados hidrogenados del compuesto **8** mediante hidrogenación catalítica obteniéndose la mezcla racémica (±)-**10** en un rendimiento global del 10.34%.

- Se logró caracterizar por métodos espectroscópicos los derivados *cis*-hidrogenados de (\pm)-**10** así como el subproducto **11**.
- Se desarrolló el método de HPLC para analizar la mezcla racémica de (\pm)-**10**.

BIBLIOGRAFÍA:

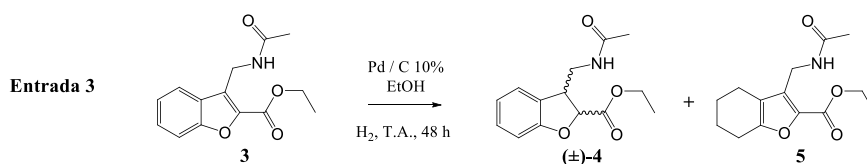
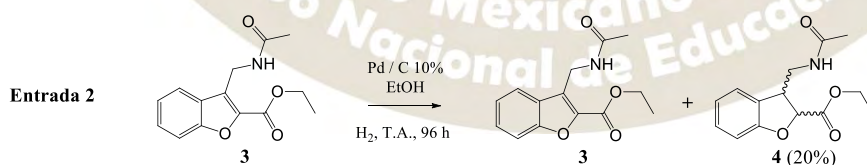
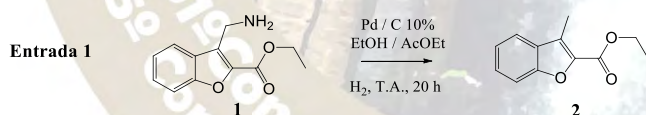
1. [a] Petersen, J. G.; Bergmann, R.; Krogsgaard-Larsen, P.; Balle, T.; Frølund, B. *Neurochem Res.* **2014**, *39*, 1005-1015. [b] Schmitt, S.; Höfner, G.; Wanner, K. T. *Anal. Chem.* **2014**, *86*, 7575-7583.
2. Shamsuzzaman, H. K. *Eur. J. Med. Chem.* **2014**, *30*, 1-22.
3. Kraus, G. A.; Zhang, N.; Verkade, J. G.; Nagarajan, M.; Kisanga, P. B. *Org. Lett.* **2000**, *2* (16), 2409-2410.
4. Pawar, M. J.; Karale, B. K. *Synth. Comm.* **2010**, *40*, 3603-3608.
5. Radadiya, A. Shah A. *Eur. J. Med. Chem.* **2015**, *30*, 1-21.
6. Suzuki, T.; Tanemura, K.; Horaguchi, T.; Shimizu, T.; Sakakibara, T. *J. Heteroc. Chem.* **1992**, *29*, 423-429.
7. Shi, G. Q.; Dropinski, J. F.; Zhang, Y.; Santini, C.; Sahoo, S. P.; Berger, J. P.; MacNaul, K. L.; Zhou, G.; Agrawal, A.; Alvaro, R.; Cai, T.; Hernández, M.; Waright, S. D.; Moller, D. E.; Heck, J. V.; Meinke, P. T. *J. Med. Chem.* **2005**, *48* (17), 5589-5599.

2016
Pachuca, Hidalgo

51° Congreso Mexicano de Química
35° Congreso Nacional de Educación Química

TABLA-1.

Ent.	Sustrato (S) mg / mmol	Catalizador mg / mmol Pd	Rel. Molar S / Pd	Disolvente / Concent.	Atmosfera de H ₂ / tiempo	Resultados
1	100 / 0.45	300 / 0.28	1.6 / 1	20 mL EtOH: AcOEt (1:3) [0.026 M]	65 Psi 20 h	Hidrogenólisis del grupo amino
2	71 / 0.27	70 / 0.065	4.15 / 1	17 mL EtOH [0.016 M]	65 Psi 96 h	Solo se hidrogeno Aprox. el 20% del sustrato
3	100 / 0.38	404 / 0.38	1 / 1	27 mL EtOH [0.014 M]	65 Psi 48 h	Se obtiene el prod. (<i>rac</i> -6 33%) más el subproducto 7 (25%)
4	106 / 0.37	212 / 0.2	1.85 / 1	50 mL Hexano [0.0075 M]	65 Psi 45 h	Hidrogenólisis del Bromo
5	126 / 0.48	300 / 0.28	1.7 / 1	10 mL EtOH [0.048 M]	65 Psi 46 h	Hidrogenólisis del acetato e hidrogena- ción total del sistema
6	50 / 0.19	25 / 0.0235	8 / 1	4 mL EtOH [0.0475 M]	65 Psi 24 h	Hidrogenólisis del acetato más la mezcla <i>rac</i> -11 y el comp. 4



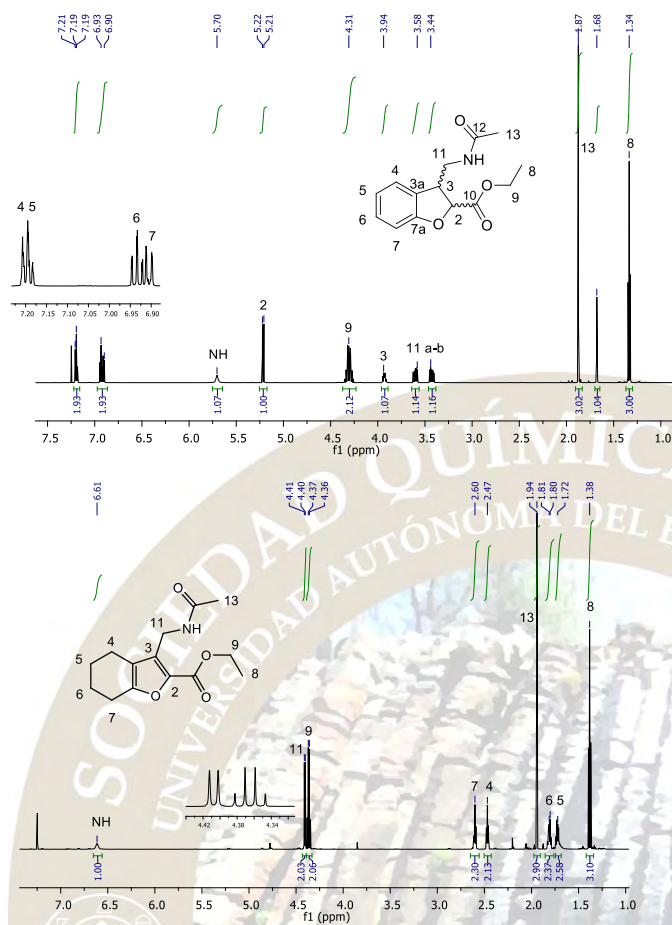
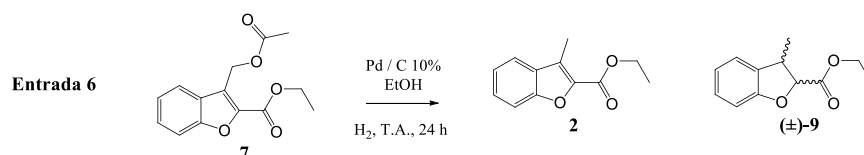
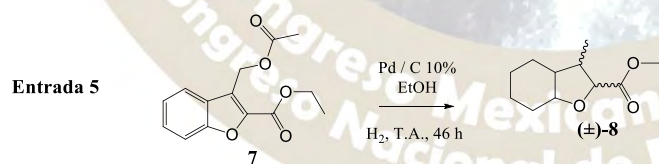
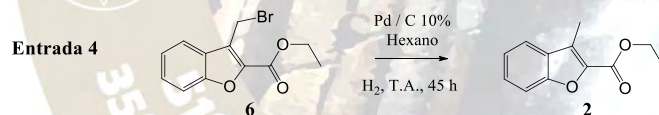


Figura 1. RMN ^1H (CDCl_3) de los productos de reacción (entrada 3).

2016
Pachuca, Hidalgo



MATERIALES Y MÉTODOS:

Los derivados benzofurano fueron sintetizados en el laboratorio, los reactivos y disolventes se obtuvieron de Sigma- Aldrich. Todas las reacciones de hidrogenación se llevaron a cabo en atmosfera de hidrogeno

(65 Psi) en un aparato de hidrogenación con agitación a temperatura ambiente. La cromatografía en capa fina se realizó en placas de aluminio de sílicagel 60 F₂₅₄ de Merck eluidas con Hexano-AcOEt y detectadas con lámpara de UV a 254 nm. Los productos fueron purificados en columna cromatográfica usando sílicagel Flash 60 (0.040 - 0.063 mm) comprado de Merck, y se elucidaron por RMN desarrollado en un Bruker AV-500 MHz en CDCl₃. La mezcla racémica de los productos (\pm)-**4** fue separada por HPLC (Agilent 1260) en una columna Chiralcel OJ-H (4.6 x 250 mm.) y como fase móvil una mezcla de hexano / *i*-PrOH 80:20 a una velocidad de flujo de 0.6 mL/min y detector de UV a una longitud de onda de 279 nm. a 25 °C.

CONCLUSIONES:

- Las reacciones de hidrogenación con benzofuranos 3-metilensustituídos como por ejemplo CH₂NH₂, CH₂Br y CH₂OCOCH₃ experimentan hidrogenólisis de los grupos funcionales.
- Se logró la hidrogenación del derivado benzofurano **3** (entrada 3) con un exceso de catalizador obteniéndose la mezcla racémica del compuesto (\pm)-**4**. Sin embargo, la reacción procede con la hidrogenación parcial del anillo de benceno obteniéndose como subproducto el compuesto **5**.
- La hidrogenación del compuesto **7** procede con la hidrogenólisis del grupo acetato seguida por la hidrogenación del doble enlace 2,3 y posteriormente la hidrogenación total del sistema para dar el compuesto octahidrobenzofurano **8**.
- Los datos de la investigación de hidrogenación catalítica de benzofuranos 3-metilensustituídos presentados anteriormente muestran que no siempre proceden selectivamente para dar derivados 2,3-dihidro ya que se ve complicada por la formación de derivados octahidro y productos de hidrogenólisis del anillo heterocíclico.

BIBLIOGRAFÍA:

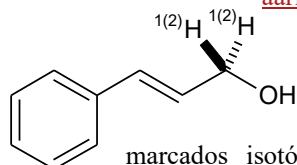
8. [a] Chen, P-Y.; Wu, Y-H.; Hsu, M-H.; Wang, T-P.; Wang, E-Ch. *Tetrahedron* **2013**, *69*, 653-657. [b] Radadiya, A. Shah A. *Eur. J. Med. Chem.* **2015**, *30*, 1-21. [c] Baragona, F.; Lomberger, T.; Duchamp, C. Henriques, N.; Lo Piccolo, E.; Diana, P.; Montalbano, A.; Barret, R. *Tetrahedron* **2011**, *67*, 8731-8739.
9. Karakhanov, E. A.; Viktorova, E. A. *Chem. Heteroc. Comp.* **1976**, *12*(4), 367-375.
10. Ortega, N.; Beiring, B.; Urban, S.; Glorius, F. *Tetrahedron* **2012**, *68*, 5185-5192.
11. [a] Shi, G. Q.; Dropinski, J. F.; Zhang, Y.; Santini, C.; Sahoo, S. P.; Berger, J. P.; MacNaul, K. L.; Zhou, G.; Agrawal, A.; Alvaro, R.; Cai, T.; Hernández, M.; Waright, S. D.; Moller, D. E.; Heck, J. V.; Meinke, P. T. *J. Med. Chem.* **2005**, *48* (17), 5589-5599. [b] Chambers, J. J.; Parrish, J. C., Jensen, N. H.; Kurrasch-Orbaugh, D. M.;
12. Marona-Lewicka, D.; Nichols, D. E. *J. Med. Chem.* **2003**, *46*, 3526-3535.

EFFECTOS EN LAS PROPIEDADES ESPECTROSCÓPICAS DE LOS ISOTOPÓLOGOS DEUTERADOS DEL ALCOHOL CINAMOÍLICO

Jorge Camacho Ruiz, Armando Ariza Castolo

Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del IPN, Departamento de Química.

aariza@cinvestav.mx



Se prepararon a partir del cinamaldehído, los tres posibles alcoholes marcados isotópicamente con deuterio así como sus derivados benzoilados. Dichos isotopólogos fueron caracterizados espectroscópicamente y sus efectos en espectrometría de masas, espectroscopias IR y resonancia magnética nuclear serán presentados y analizados.

INTRODUCCIÓN

El deuterio es uno de los dos isótopos estables del hidrógeno, el cual tiene una abundancia natural de solo el 0.015%, es ampliamente utilizado en química orgánica, farmacología, química organometálica, espectroscopia entre otros campos. Recientemente se ha acrecentado el interés de preparar compuestos marcados con deuterio debido a sus múltiples aplicaciones como el incremento en la estabilidad de los fármacos, utilizarse como estándares internos para espectrometría de masas, permiten la identificación de las rutas biosintéticas, los mecanismos de reacción y el tipo de selectividad.¹

De todos los métodos que existen para su caracterización, el que brinda información inequívoca sobre el porcentaje de deuteración, la selectividad y cinética de las reacciones es la Resonancia Magnética Nuclear (RMN), por medio de ésta espectroscopia es posible determinar el efecto isotópico secundario en el desplazamiento químico y en las constantes de acoplamiento espín-espín. Existen algunas otras técnicas, como el IR, que permiten determinar la fuerza del enlace C-D y la medición de la diferencia de masa entre cada especie. Es por ello que se utilizó la RMN, el IR y la espectrometría de masas como las principales herramientas para tener evidencia de la obtención de compuestos selectivamente deuterados.

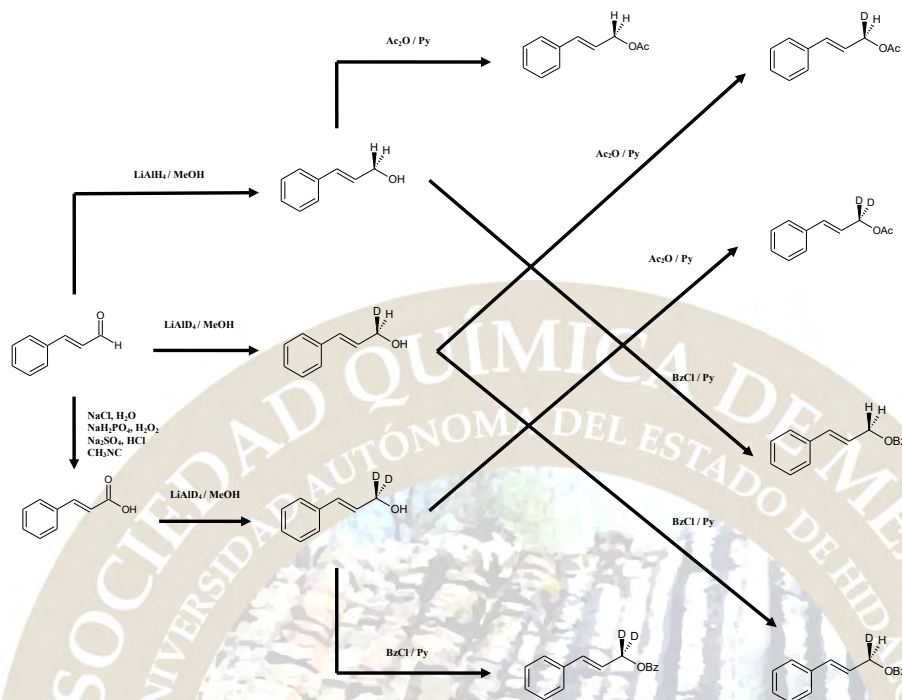
La preparación de los compuestos selectivamente deuterados se realizó utilizando como materia prima cinamaldehído, éste compuesto es responsable del aroma agradable de la canela. Se encuentra en la naturaleza como *trans*-cinamaldehído, su estructura molecular está formada por un fenilo unido a través de un doble enlace a un carbonilo (aldehído). Nuestro objetivo es obtener su alcohol correspondiente con el metileno marcado isotópicamente por cero, uno y dos átomos de deuterio. En el presente trabajo se analiza la estrategia sintética para preparar los compuestos deseados, los intermediarios estables así como los ésteres benzoilados o acetilados de dichos alcoholes.

DISCUSIÓN Y RESULTADOS

Los compuestos fueron preparados a partir del cinamaldehído el cual fue oxidado para obtener ácido cinámico; ambos fueron sometidos a una reducción con LiAlH_4 o LiAlD_4 dependiendo del compuesto deseado, como se muestra en el esquema. Cada uno de los alcoholes fue esterificado mediante procedimientos conocidos obteniendo los compuestos acetilados y benzoilados que nos permiten comparar los isotopólogos. Todos los compuestos mostrados en el esquema fueron caracterizados mediante espectrometría de masas y espectroscopia IR y RMN.

El espectro de RMN del alcohol cinamoílico, muestra los siguientes desplazamientos en el carbono base de alcohol, RMN de ^1H (CDCl_3) δ 4.32 (s 1H) y RMN de ^{13}C (CDCl_3) δ 63.25 (1C) los cuales se ven afectados con el intercambio de los H por 1 y 2 D. IR (Ordenado) 3307.7, 3025.4, 1493.5, 1448.5, 1091.4, 1068.6,

1007.9, 964.6, 732.9 y 690.5 cm^{-1} . Masas de alta resolución para $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_1$: calculado 134.1691; experimental 117.0698 (C_9H_9) perdiendo una molécula de H_2O .



CONCLUSIÓN

El intercambio de H por D produce los efectos isotópicos secundarios esperados en el desplazamiento químico que deben ser analizados en una mezcla por ser efectos muy pequeños, del orden de ppb. También se encontró de acuerdo con la teoría que no existen efectos isotópicos secundarios en la magnitud de las constantes de acoplamiento determinando con los espectros acoplados de hidrógeno ($^1J_{\text{C,H}}$), a través de las constantes de acoplamiento reducidas⁵ ($^1K_{\text{C,H}}$).

REFERENCIAS

1. Halford, Bethany, *Chemical & Engineering News*, 2016, 94(27), 32-36.
2. Ei-Ichi Negishi, Larri D. Boardman, Hiroyuki Sawada, Vahid Bagheri, A. Timothy Stoll, James M. Tour, and Cynthia L. Rand, *Journal American Chemistry Society*, 110 (1988) 5383–5396.
3. M. R. Naimi-Jamal, j: Mokhtari, Mohammad G. deKamin, *11th International Electronic Conference on Synthetic Organic Chemistry*, (ECSOC-11) 1-30 November 2007.
4. D'Accorso, Norma B.; Thiel, Inge M. E.; Schueller, Matthias, *Carbohydrate Research*, 124 (1983) 177-184.
5. N. D. Sergeyeva, N. M. sergeyev, W. T. Raynes, *Magnetic Resonance in Chemistry*, 1998, **36**, 255-260

SÍNTESIS ASIMÉTRICA DE LIGANTES QUIRALES CON GEOMETRÍA C₂ DERIVADOS DEL L-(+)-ÁCIDO TARTÁRICO

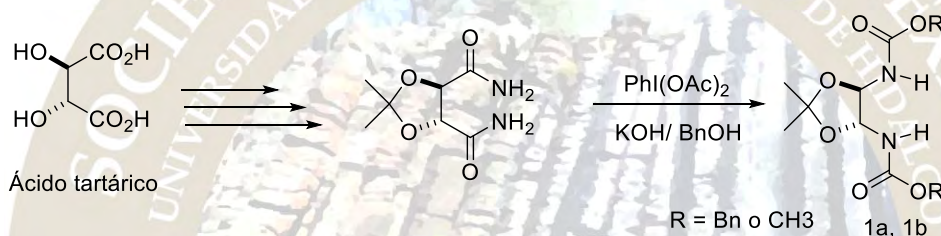
Gonzalo Gamboa^a, Israel Bonilla Landa^a, Ángela Suárez Rojas^b, V. Maricela Mastranzo Corona^b, José Luis Olivares Romero^a

^aInstituto de Ecología A.C. Red de Estudios Moleculares Avanzados. Clúster Científico y Tecnológico Biomimic®. Carretera antigua a Coatepec 351, El Haya 91070, Veracruz, México.

^bUniversidad Autónoma de Tlaxcala (UAT), Facultad de Ciencias Básicas, Ingeniería y Tecnología Calzada Apizaquito S/N 90300, Apizaco Tlaxcala, México.

E-mail: jose.olivares@inecol.mx

En el presente trabajo se sintetizaron y evaluaron en la reacción de epoxidación novedosos ligantes **1a**, **1b** partiendo del L-(+)-ácido tartárico, el cual es comercialmente disponible en ambas formas enantioméricas.



Introducción

El área de las epoxidaciones asimétricas es una herramienta muy poderosa en química orgánica por que permite la obtención de epóxidos enantioenriquecidos que se encuentran en compuestos biológicamente activos así como en importantes intermediarios sintéticos. Debido a lo anterior, en las últimas décadas se han desarrollado avances significativos para la obtención de epóxidos enantioenriquecidos.¹ Aunque existen diferentes métodos de oxidación como los desarrollados por Katzuki,² Jacobsen,³ Shi,⁴ etc., La reacción de oxidación de Sharpless⁵ es la más importante; sin embargo, cada uno de estos métodos tiene sus limitantes (Figura 1).

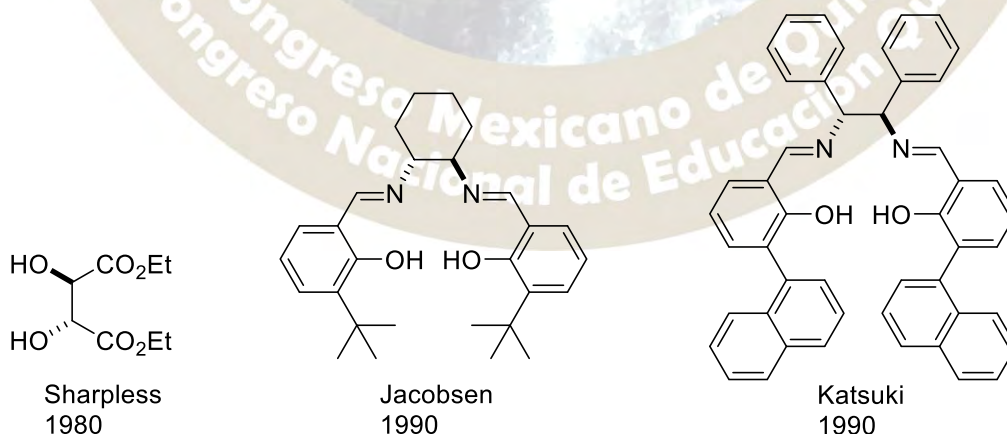
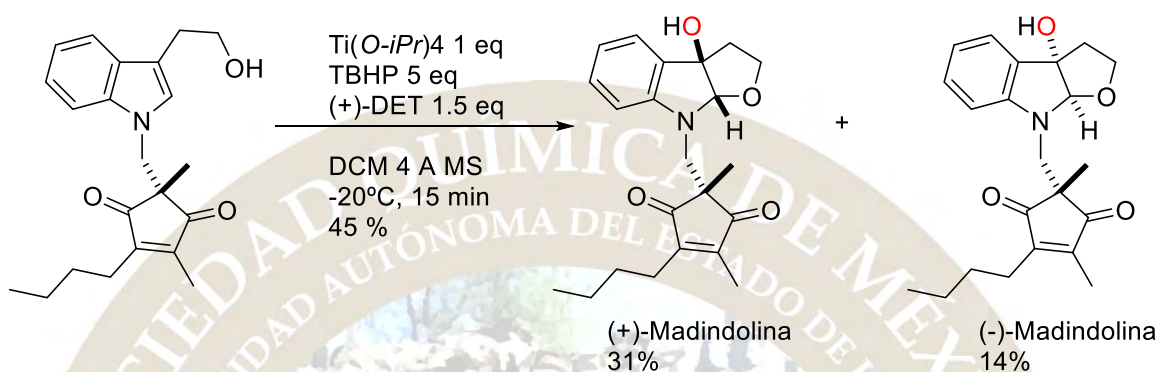


Figura 1. Ligantes privilegiados empleados en epoxidaciones enantioselectivas

La síntesis enantioselectiva de moléculas bioactivas empleando reacciones de oxidación asimétrica catalizadas por ácidos de Lewis quirales, han sido una herramienta extremadamente valorada en la industria farmoquímica. Esta metodología ha permitido la síntesis de diferentes compuestos con actividad biológica un ejemplo es la (+)-Mandolina A y la (-)-Mandolina B son potentes y selectivos inhibidores de la interleucina,⁶ El paso clave de esta síntesis fue la reacción de epoxidación tipo Sharpless en el indol, Esquema 1.



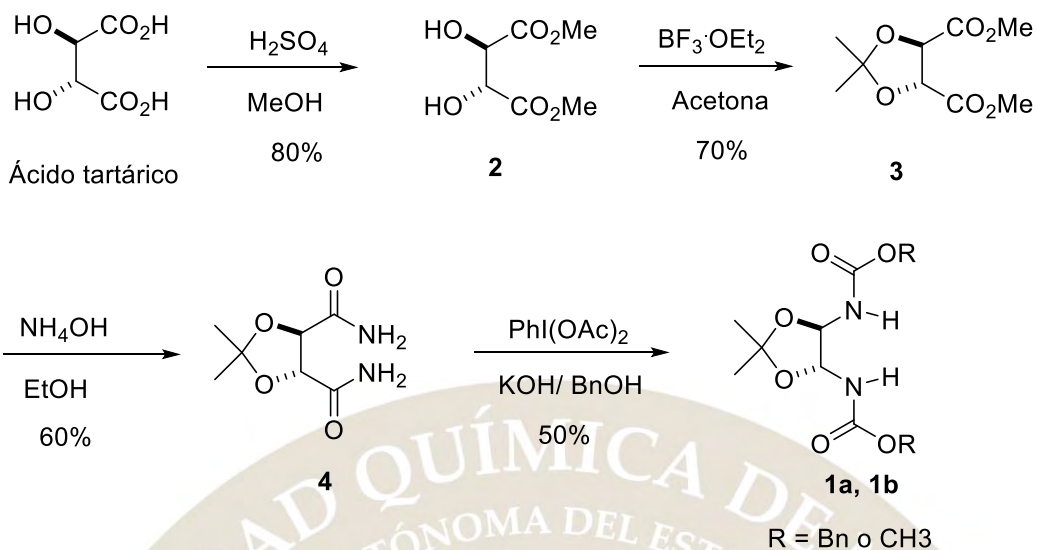
Esquema 1

Es importante mencionar que hasta el momento las reacciones de oxidación estereoselectiva estudiadas en nuestro país aún no han alcanzado el potencial deseado, por lo tanto, el presente trabajo será pionero en esta área de estudio en México.

Por otro lado, el diseño y síntesis de catalizadores quirales es una parte muy importante dentro del área de la síntesis asimétrica ya que nos permite llevar a cabo reacciones altamente estereoselectivas, en la actualidad existen una gran variedad de ligantes; En el caso particular de ligantes derivados de las bis-hidroxiámidas y de simetría C_2 que se coordinan de manera estable con diferentes ácidos de Lewis, permitiendo catalizar reacciones en las que se emplea al grupo hidroxilo como grupo ancla en el complejo, por lo tanto la estereoselectividad en los substratos será transferida desde el ácido de Lewis quiral hacia el sustrato, permitiendo la síntesis parcial ó total de diferentes moléculas bioactivas.

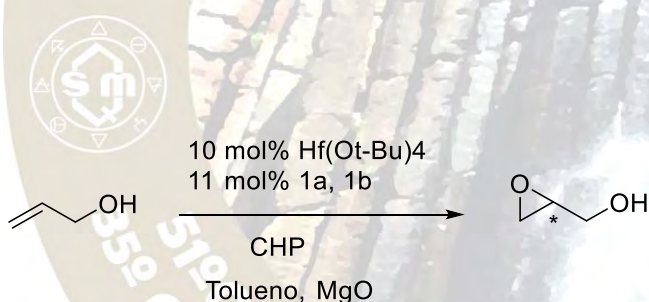
Resultados y discusión

En el presente trabajo se sintetizaron novedosos ligantes partiendo del *L*-(+)-ácido tartárico, el cual es comercialmente disponible en ambas formas enantioméricas además de ser de bajo costo. La síntesis se inició en la obtención del éster **2** a partir del *L*-(+)-ácido tartárico, posteriormente en presencia de dieterato de trifluoruro de boro (ácido de Lewis) y acetona, se logró obtener el cetral **3**, dicho compuesto se hizo reaccionar con hidróxido de amonio en etanol, obteniendo la amida **4**, la cual se hizo reaccionar con diacetato de iodo benceno en un medio básico y como disolvente alcohol bencílico o metanol, siendo este el paso clave de la ruta sintética llevándose un rearrreglo de Hofman, de esta manera se logró obtener el compuesto **1a**, (Esquema 2).



Esquema 2

En la segunda parte del trabajo se llevó a cabo la evaluación de los ligantes previamente sintetizados en reacciones de epoxidación asimétrica, (Esquema 3) Una de las limitantes en esta reacción es que únicamente se han observado que se pueden obtener altas enantioselectividades cuando se emplea el grupo hidroxilo como grupo coordinante con el complejo quiral. Debido a esto se encuentra en exploración nuevos ligantes para descubrir grupos coordinantes que contengan oxígenos nucleofílicos como grupos ancla, que nos permitan obtener epóxidos enantioenriquecidos.



2016
Pachuca, Hidalgo

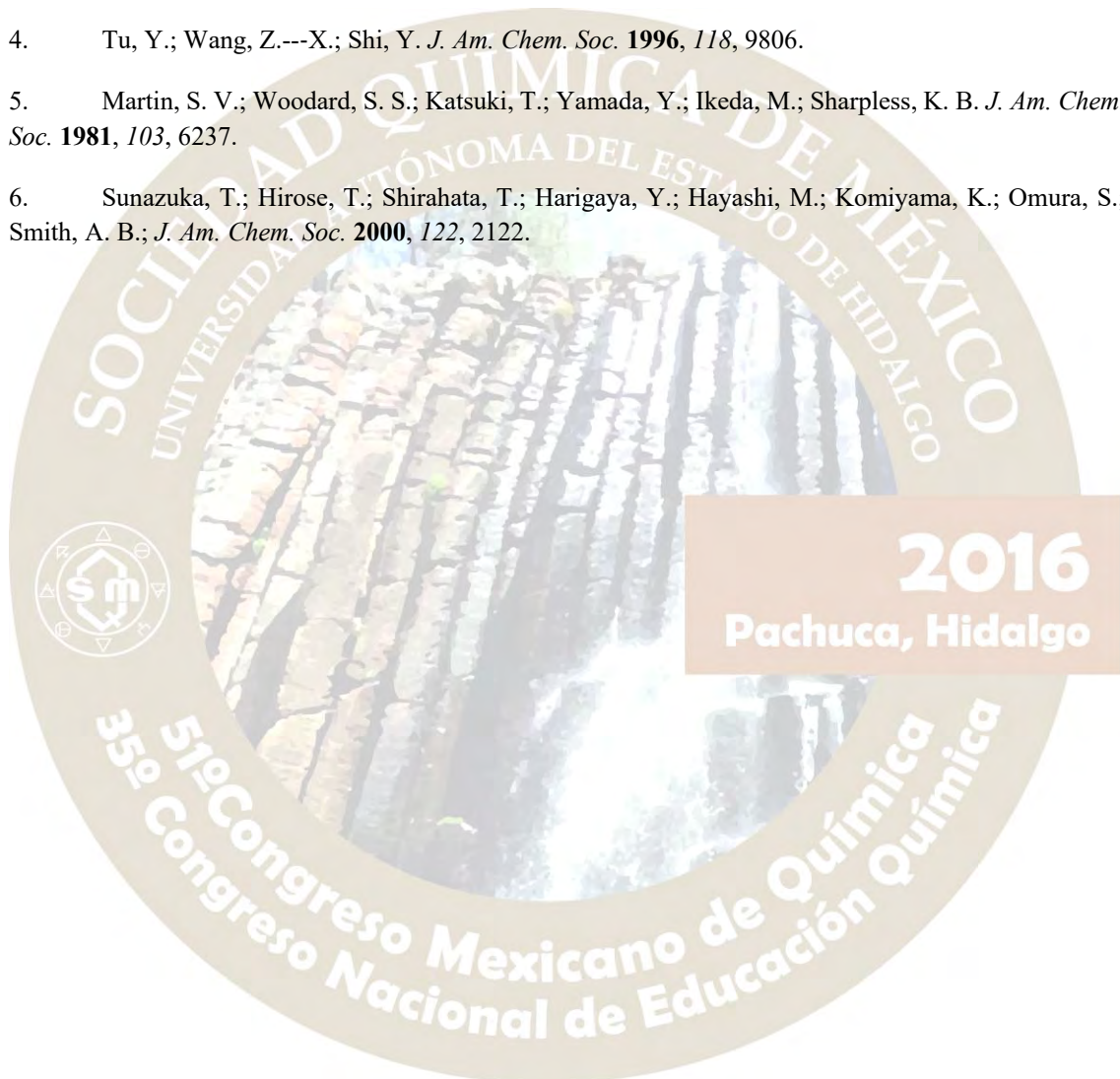
Esquema 3

Conclusiones

Se logró llevar a cabo la síntesis de dos nuevos ligantes quirales a partir del *L*-(+)-ácido tartárico, conteniendo en su estructura al oxígeno, grupo ancla para la formación del complejo, los rendimientos de las reacciones fueron moderados. De los ligantes sintetizados hasta el momento se encuentran en evaluación en la reacción de epoxidación del alcohol bencílico, empleando Hf(IV) como ácido de Lewis.

Bibliografía

1. (a) Katsuki, T.; Martin, V. S. *Org. React.* **1996**, *48*, 1. (b) Katsuki, T.; En *Comprehensive Asymmetric Catalysis*; Jacobsen, E. N., Pfaltz, A. Yamamoto, H., Eds.; Springer: Berlin, 1999; Vol. 2, p 621. (c) Keith, J. M.; Larrow, J. F.; Jacobsen, E. N. *Adv. Synth. Catal.* **2001**, *343*, 5. (d) Chattejee, D. *Coord. Chem. Rev.* **2008**, *252*. (e) Díez, D.; Núñez, M. G.; Antón, A. B.; García, P.; Moro, R. F.; Garrido, N. M.; Marcos, I. S.; Basabe, P.; Urones, J. G. *Curr. Org. Synth.* **2008**, *5*, 186.
2. Irie, R.; Noda, K.; Ito, Y.; Katsuki, T. *Tetrahedron Lett.* **1991**, *32*, 1055.
3. Zhang, W.; Loebach, J. L., Wilson, S. R.; Jacobsen, E. N. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 2801.
4. Tu, Y.; Wang, Z.---X.; Shi, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 9806.
5. Martin, S. V.; Woodard, S. S.; Katsuki, T.; Yamada, Y.; Ikeda, M.; Sharpless, K. B. *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 6237.
6. Sunazuka, T.; Hirose, T.; Shirahata, T.; Harigaya, Y.; Hayashi, M.; Komiyama, K.; Omura, S.; Smith, A. B.; *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 2122.



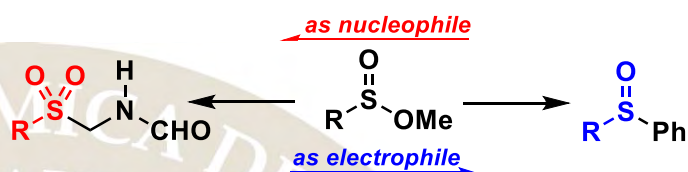
ALKYL SULFINATES: NOVEL PROBES TO ILLUSTRATE UMPOLUNG REACTIVITY

Jesús Armando Luján-Montelongo.^{1*} Carolina Silva Cuevas, Ehecatl Paleo, Adabelia Tapia Pineda, Carlos Pérez Arrieta.

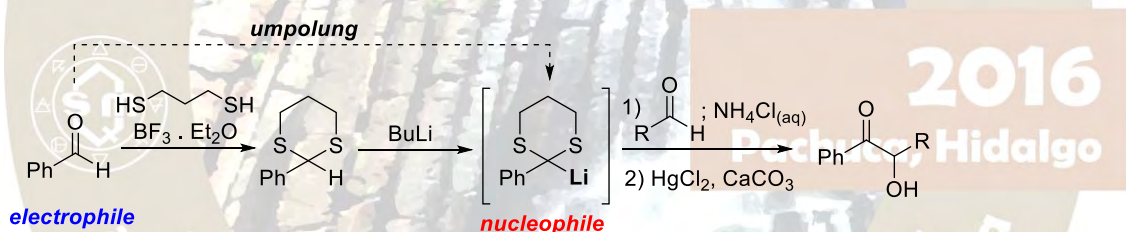
Departamento de Química, Centro de Investigación y Estudios Avanzados del IPN. Av. Instituto Politécnico Nacional 2508, San Pedro Zacatenco, 07360 Ciudad de México, México

¹ jalujanm@cinvestav.mx

An experiment aimed to upper-division undergraduate students was developed for the demonstration of *umpolung* in synthetic Organic Chemistry. Starting from a simple alkyl sulfinate, students performed a polarity inversion through a Grignard-based sulfoxide synthesis and a Mannich-type formamide synthesis.

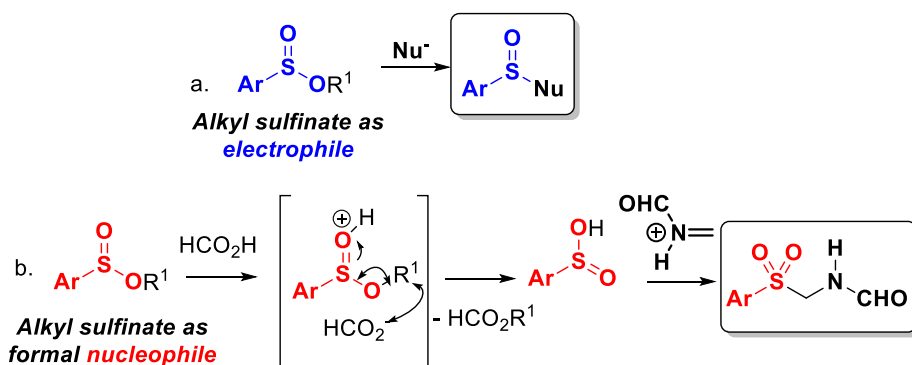


The polarity reversal in organic functional groups, has been known since early 1950s, and is a common strategy applied in organic synthesis. Unfortunately, in the academic scene, this strategy has been historically confined to carbon based functional groups. This has been patent extensively when the *umpolung* (IUPAC accepted term for performing a reversal of reactivity)^{xiii} strategy is taught as an example of advanced synthetic methods, where examples are focused almost exclusively in the Corey-Seebach dithiane anions,^{xiv} Stetter reactions,^{xv} and benzoin condensations,^{xvi} which are ubiquitously found in the Chemical Education literature (Scheme 1).



Scheme 1. Classical *umpolung* example based on Corey-Seebach dithiane chemistry.

Recently we proposed a novel preparation of N-(arylsulfonylmethyl)formamides, through the Mannich-type condensation of methyl arylsulfonates and a Mannich reagent derived from formaldehyde and formamide (Scheme 2b).^{xvii} This was an improvement above the existent methods, since these were strictly limited to the use of metallic sulfinic acids and their salts as starting materials.^{xviii} The lack of low cost sulfonates^{xix} have hampered in some degree the development of structural diversity in arylsulfonylmethyl isocyanides (TosMIC^{xx} being probably the most acknowledged and employed member of this class). Moreover, this method represented, as far as we know, the first time an alkyl sulfinate was used as a formal nucleophile since this class has been exploited as electrophiles only (Scheme 2a).^{xxi}



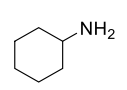
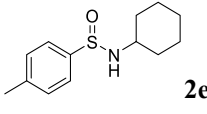
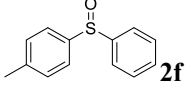
Scheme 2. Electrophilic and nucleophilic reactivity of alkyl sulfonates.

As we are interested in the implementation of advanced synthetic methods in the undergraduate organic chemistry curricula, a microscale experiment was designed to illustrate the *umpolung* concept in synthetic chemistry by using a different probe departing from the traditional carbon-based functional groups.^{xxiii} Simple commercial methyl arylsulfonates^{xxiii} were chosen as common reactants (Ar: p-tolyl **1a** and phenyl **1b**) for both electrophilic and nucleophilic demonstrations. Initially, a number of literature reported methods were screened to find their suitability to be used to demonstrate the electrophilic role of sulfonates. However, we could not get a positive result in the expected timeframe since a reaction time of less than an hour seemed optimal considering the additional time dedicated to reaction set-up and purification. We attempted to use the methyl sulfonates as electrophiles reacting with arenes,^{xxiv} enolates^{xxv} and amines without success. A well-known method for the preparation of sulfoxides, where an alkyl sulfinate is reacted with an organometallic nucleophile, was considered.^{xxvi} This method has been considered as a preferred one for the generation of chiral sulfoxides.^{xxvii} Treatment of the methyl sulfonates **1a-b** with phenyl magnesium bromide or chloride, in either tetrahydrofuran or toluene, yielded the desired diaryl sulfoxide **2a-b** in outstanding yield (>90%). In the early experiments, dry solvent was needed for the reaction; however, we found that not strictly dried solvents (e. g. toluene dried with sodium sulfate) were sufficient for a positive result, although an excess of Grignard reagent was needed (Table 1).

Table 1. Reaction survey of sulfinate **1** as electrophile



Entry	Nucleophile	Conditions	Product	Conv.
1		AlCl ₃ , rt, overnight		-
2		AlCl ₃ , rt, 1h		-
3		20 min, rt		-

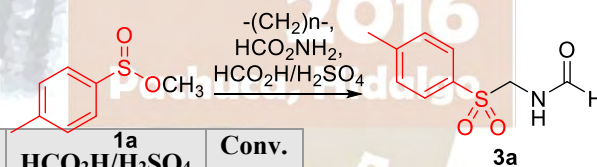
4		60 min, reflux	 2e	-
5	PhMgBr	Toluene, 15 min, 0 °C	 2f	>95%

selected our Mannich synthesis of formamides to illustrate the nucleophilicity of sulfinates.¹¹ However, optimization was needed since our reported method needs heating for 2-3 h which was unsuitable for our time requirements. Mechanistic rationale led us to speculate that the use of a stronger acid would accelerate the process. After using a 10% sulfuric acid in formic acid instead of formic acid, we pleasantly found the reaction could be completed in 30 min heating at 80 °C (Table 2). This temperature could be reached by a common water or salt bath, which represented a lower safety risk compared to the normal oil bath used in the original protocol. Differing from what we found on the sulfoxide synthesis, the formamides **3a-b** were obtained in lower yields (20-50%). In most of the cases, difficulties arose from a non-efficient heating or stirring, which leads to incomplete conversions causing crystallization issues.

Spectroscopic analyses through ¹H-NMR and FTIR, were useful for characterization of all the products. In special, discussion about 3-atom delocalization equilibria^{xxviii} was appealing to the students when the ¹H-NMR of formamides **2a-b** were analyzed. Overall, the students exhibited positive feedback to the experimental experience, and we could asset diverse goals such as 1) Students could harness the *umpolung* concept in synthetic chemistry by exploring both a sulfoxide and a sulfone synthesis, 2) strengthening of characterization skills through ¹H and IR experiments, 3) reinforcement of arrow pushing modeling mechanisms, among others.^{xxiii}

Table 2. Optimization of formamide **3** Mannich-type synthesis

Entry	T (°C)	Time (min)	Heating	HCO ₂ H/H ₂ SO ₄	Conv. (3a)
1	60	45	Oil bath	1:0	0%
2	80	60	Oil bath	1:0	46%
3	~100	60	Salt bath	1:0	40%
4	80	90	water	1:0	64%
5	80	90	water	8:2	95%
6	80	60	water	8:2	90%
7	80	60	water	1:1	73%
9	80	60	water	9:1	>95%
10	80	45	water	9:1	>95%
11	80	30	water	9:1	>95%



References

1. Wittig, G.; Davis, P.; Koenig, G. Chem. Ber. 1951, 84 (7), 627-632.
2. IUPAC. Compendium of Chemical Terminology, 2nd ed. (the "Gold Book"). Compiled by A. D. McNaught and A. Wilkinson. Blackwell Scientific Publications, Oxford (1997). XML on-line corrected version: <http://goldbook.iupac.org> (2006-) created by M. Nic, J. Jirat, B. Kosata; updates compiled by A. Jenkins. ISBN 0-9678550-9-8. doi:10.1351/goldbook.
3. Ball, D. B. J. Chem. Educ. 2006, 83 (1), 101-105.
4. Snider, B. B. J. Chem. Educ. 2015, 92 (8), 1394-1397.

5. Williamson, K. L.; Masters, K. M. The Benzoin Condensation: Catalysis by the Cyanide Ion and Thiamine. *Macroscale and Microscale Organic Experiments*, 6th ed.; Cengage Learning: Belmont, CA, 2011; pp 655-660.
6. Lujan-Montelongo, J. A.; Ojeda Estevez, A.; Fleming, F. F. *Eur. J. Org. Chem.* 2015, (7), 1602-1605.
 - a) Olijnsma, T.; Engberts, J. B. F. N.; Strating, J. *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas.* 1972, 91 (2), 209-212. b) Hoogenboom, B. E.; Oldenzil, O. H.; van Leusen, A. M. *Org. Synth.* 1977, 57, 102-106.
7. Commercial sulfinates are arbitrarily considered cheap if the price is less than 100 USD per gram.
8. van Leusen, D.; van Leusen, A. M. *Synthetic Uses of Tosylmethyl Isocyanide (TosMIC)*. *Org. React.* (Hoboken, NJ, U. S.) 2001, 57 (3), 424-425 references included within.
9. Alkyl sulfinates have been used mainly as electrophiles. Selected examples: a) Nath, D.; Fleming, F. F. *Chem. - Eur. J.* 2013, 19 (6), 2023-2029. b) Rayner, P. J.; Gelardi, G.; O'Brien, P.; Horan, R. A. J.; Blakemore, D. C. *Org. Biomol. Chem.* 2014, 12 (21), 3499-3512. c) Davis, F. A.; Zhang, Y.; Andemichael, Y.; Fang, T.; Fanelli, D. L.; Zhang, H. *J. Org. Chem.* 1999, 64 (4), 1403-1406.
10. Tapia-Pineda, A.; Perez-Arrieta, C.; Silva-Cuevas, C.; Paleo, E.; Lujan-Montelongo, J. A. *J. Chem. Educ.* 2016, 93. ASAP. DOI: 10.1021/acs.jchemed.6b00102
11. Methyl p-tolylsulfinate and methyl benzenesulfinate are commercially available or easily prepared from the corresponding thiols (see ref. 6).
12. Yuste, F.; Hernández Linares, A.; Mastranzo, V. M.; Ortíz, B.; Sánchez-Obregón, R.; Fraile, A.; García Ruano, J. L. *J. Org. Chem.* 2011, 76 (11), 4635-4644.
13. Coates, R. M.; Pigott, H. D. *Synthesis* 1975, (5), 319-320.
14. Rayner, P. J.; Gelardi, G.; O'Brien, P.; Horan, R. A. J.; Blakemore, D. C. On the synthesis of α -amino sulfoxides. *Org. Biomol. Chem.* 2014, 12 (21), 3499-3512 and references included within.
 - a) Andersen, K. K. *Tetrahedron Lett.* 1962, (3), 93-95. b) Andersen, K. K.; Foley, J.; Perkins, R.; Gaffield, W.; Papanikolaou, N. J. *Am. Chem. Soc.* 1964, 86, 5637.
15. Clayden, J.; Greeves, N.; Warren, S. *Organic Chemistry*, 2nd ed; Oxford University Press: Oxford, U.K., 2012. pp 154-156, 241-243.

Pachuca, Hidalgo

51° Congreso Mexicano de Química
35° Congreso Nacional de Educación Química

HACIA EL USO DE LA CO-CRISTALIZACIÓN PARA LA CONSTRUCCIÓN DE MATERIALES MOLECULARES MICROPOROSOS.

Ramirez Montes Pedro Ivan¹, Angeles Beltrán Deyanira¹, Negrón Silva Guillermo Enrique^{1*}, Santillan Rosa², Lomas Romero Leticia³, Farfán García José Norberto⁴.

1. Universidad Autónoma Metropolitana, Departamento de Ciencias Básicas. Av. San Pablo No. 180, Azcapotzalco, Ciudad de México. C.P. 02200. México.

2. Centro de Investigación y Estudios Avanzados del Instituto Politécnico Nacional, Departamento de Química. Av. Instituto Politécnico Nacional No. 2508, Gustavo A. Madero, Ciudad de México. C.P. 07360. México.

3. Universidad Autónoma Metropolitana, Departamento de Química. San Rafael Atlixco No. 186, Iztapalapa, Ciudad de México. C.P. 09340, México.

4. Universidad Nacional Autónoma de México, Facultad de Química. Circuito Exterior S/N Cd. Universitaria, Coyoacán, Ciudad de México. C.P. 04510, México.

* Autor para correspondencia: gns@correo.azc.uam.mx

RESUMEN

La síntesis de nuevos materiales porosos moleculares (MPM), con áreas específicas reportadas en un rango de 10 a 2796 m²g⁻¹ (BET), es un tema de interés en ingeniería de cristales. Estos sistemas son interesantes ya que es posible ajustar los componentes moleculares para cambiar la naturaleza química de los poros. En este trabajo se presenta la síntesis y caracterización por RMN (¹H, ¹³C) y difracción de rayos X de monocristal del 1,4-bis(4,4'-(2-metilbut-3-in-2-ol))benceno (compuesto 1), además de la caracterización mediante difracción de rayos X de polvos de sólidos cristalinos obtenidos de la evaporación lenta de soluciones de metanol y acetonitrilo conteniendo el compuesto 1 y la *meta*-y *para*-fenilendiamina.

INTRODUCCIÓN

Los materiales con poros menores a 2 nm (20 Å) denominados microporosos son importantes en aplicaciones como separación y almacenamiento de gases y catálisis heterogénea, entre otras. Los materiales microporosos son comúnmente zeolitas, carbones activados, marcos metal-orgánicos (MOFs), marcos orgánicos covalentes (COF) o polímeros¹. Una clase distinta de materiales microporosos la constituyen los materiales moleculares porosos (MPMs), en los cuales moléculas discretas forman una red cristalina porosa.^{1,2} Los MPMs se obtienen normalmente como solvatos en los cuales parte o todo el volumen de las cavidades es ocupado por moléculas de disolvente. A menudo la remoción de los disolventes conduce al colapso de la red cristalina, dando como resultado un material amorfo o una fase cristalina no porosa. El método más usual para remover las moléculas de disolventes es la aplicación de vacío y temperatura, sin embargo, para algunos de estos sistemas se requiere un cuidadoso intercambio del disolvente dentro del sólido cristalino por otro que permita la activación del material a temperatura ambiente. La caracterización de porosidad de MPMs mediante técnicas de adsorción de gases han mostrado áreas específicas (BET) que van desde 10 a los 2,796 m²g⁻¹. Existen diversas estrategias para el diseño de MPMs: a) Utilización de moléculas con arquitecturas macrocíclicas o de caja en las cuales un empaquetamiento en el que se permita el alineamiento parcial o total de las aberturas permite generar una red cristalina micro o mesoporosa (porosidad intrínseca). b) Síntesis de moléculas en las cuales los diversos planos moleculares se colocan de forma perpendicular lo que genera una forma que es incómoda para el empaquetamiento (porosidad extrínseca). c) El uso de moléculas que permitan un posicionamiento adecuado de grupos capaces de formar interacciones intermoleculares específicas (en particular puentes de hidrógeno). Una de las características más atractivas de estos sistemas consiste en que los componentes moleculares pueden ser ajustados para cambiar la naturaleza química de los poros. Lo que permite un

control en la selectividad hacia algunas moléculas huéspedes, es así que algunos de estos materiales han mostrado una alta absorción y selectividad hacia CO₂.^{3,4}

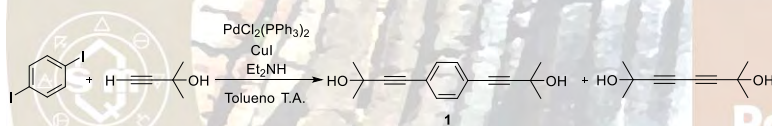
Por otro lado los co-cristales, que son sólidos cristalinos formados por al menos dos especies moleculares diferentes, han emergido como una forma atractiva para obtener y modular propiedades deseadas de un sólido cristalino. Por ejemplo los co-cristales farmacéuticos permiten modificar las propiedades fisicoquímicas de ingredientes farmacéuticos activos permitiendo mejorar características como la solubilidad o la biodisponibilidad.⁵ La selección de los co-formadores se basa en un análisis juicioso de la complementariedad en cuanto a grupos capaces de formar interacciones intermoleculares como puentes de hidrógeno, halógeno, apilamiento π entre otras.

Se ha planeado múltiples veces en la literatura^{1,2} que es posible formar sólidos cristalinos microporosos empleando la técnica de la co-cristalización, sin embargo los reportes de estos son escasos y únicamente para MPMS con porosidad intrínseca, por lo que en este trabajo se busca emplear la co-cristalización como método para sintetizar MPMS de moléculas capaces de presentar porosidad extrínseca.

Resultados y Discusión.

La síntesis del 1,4-bis(4,4'-(2-metilbut-3-in-2-ol))benceno compuesto 1 se llevó a cabo mediante un acoplamiento cruzado de Sonogashira entre el 1,4-diiodobenceno y el 2-metil-3-butin-2-ol empleando diclorobis(trifenilfosfina)paladio (II) como precursor de las especies de Pd (0) formadas in situ que son las especies catalíticamente activas,⁶ también se usó ioduro de cobre (I) como co-catalizador en diferentes proporciones con rendimiento superiores al 80 % (Tabla 1), se empleó dietilamina como base y tolueno como disolvente, las reacciones se llevan a cabo a temperatura ambiente.

Tabla 1. Efecto % mol de Catalizador Pd (II) y Cu (I) en el rendimiento de 1.



2016
Pachuca, Hidalgo

Paladio (%)	Cobre (%)	Rendimiento 1 (%)	Tiempo (hr)
1	6	87	12
1	6.5	88	12
1	6	82*	48
0.4	5	77	48

Para todas las reacciones se emplearon 8 equivalentes de 2-metil-3-butin-2-ol, *se emplearon 7 equivalentes de alquino,

La síntesis de este compuesto se encuentra descrita previamente en la literatura⁷ y los datos espectroscópicos de RMN de ¹H y ¹³C en solución son consistentes con lo descrito previamente, sin embargo una búsqueda en la base de datos cristalográfica de Cambridge señala que un estudio de la estructura cristalina de este compuesto no ha sido reportado, probablemente debido a que el 1,4-diiodobenceno y 2-metil-3-butin-2-ol son usados como sustratos modelo para probar el alcance de nuevas metodologías sintéticas⁸ y su potencial como en ingeniería de cristales cae fuera de los alcances de dichos estudios. En el espectro de ¹H se observan tres señales sencillas una en 7.33 ppm que corresponden a los 4 hidrógenos aromáticos, otra en 2.16 ppm que corresponde a los dos hidrógenos de los grupos hidroxilos y finalmente

una señal intensa que integra para doce en 1.61 ppm correspondiente a los cuatro grupos CH_3 presentes en la molécula de 1. En el espectro de ^{13}C se observan seis señales con desplazamientos químicos de 131.50 (C5), 122.63(4), 95.48 y 81.77 (C2-C3), 65.66(C1), 31.45(CH_3).

Se obtuvieron cristales adecuados para difracción de rayos X de monocristal del compuesto 1 mediante evaporación lenta de una solución saturada de 1 en CDCl_3 . También se obtuvieron cristales adecuados para difracción mediante evaporación lenta de soluciones de DMSO y acetona, los datos cristalográficos del compuesto 1 se recopilan en la Tabla 2. Los datos fueron colectados en equipo Enraf Nonius Kappa-CCD, a temperatura ambiente (298 K), la primera solución se obtuvo empleando métodos directos usando SIR2011,⁹ para el refinamiento y salida de datos se empleó el programa SHELXL-2013.¹⁰ La creación y modificación de archivos de entrada se realizó empleando el juego de programas de WinGX¹¹ y las imágenes se crearon usando el programa Mercury.¹² Se emplearon restricciones para fijar la distancia de enlace entre el oxígeno y el hidrógeno de los dos grupos hidroxilo (0.85 (3) Å), la posición y desplazamientos isotrópicos se refinaron. Para el compuesto 1 se observa 1 molécula dentro de la unidad asimétrica ($Z' = 1$), este valor resulta de sumar dos mitades de moléculas centrosimétricas cristalográficamente distintas en la unidad asimétrica. Este resultado es interesante ya que recientemente se ha sugerido que el descriptor $Z' = 1/2 + 1/2$ es más adecuado en estos casos,¹³ esto es relevante si se consideran ejemplos anteriores de estudios que recuperan numerosas estructuras de la Base de Datos de Cambridge con $Z' > 1$ mediante procedimientos automáticos, un gran número de estructuras con $Z' > 1$, dejando fuera estructuras como la del compuesto 1, El estudio de estructuras con $Z' > 1$ es un tema emergente en ingeniería de cristales con implicaciones en industrias como la farmacéutica en la que un control de la forma cristalina es prioritario,¹⁴ el estudio de este fenómeno en cristales moleculares de diversos tipos ha sido reportadas por diversos grupos¹⁵ incluidos el nuestro¹⁶ y señala una posible ramificación de estas investigaciones ya que pone en evidencia la utilidad de descriptores adicionales. La diferencia entre moléculas es conformacional y se origina en que en la primera molécula el enlace C-OH se encuentra perpendicular al plano del anillo aromático y en la segunda se encuentra paralelo a este anillo.

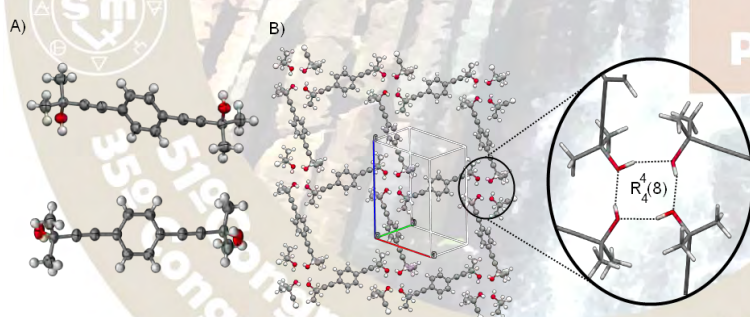


Figura 1. Estructura Cristalina del Compuesto 1. A) Diagrama tipo Ortep mostrando las dos conformaciones distintas del compuesto 1 en el estado sólido, todos los elipsoides se muestran a un 50% de probabilidad excepto los hidrógenos que se muestran con un radio fijo. B) Diagrama de empaquetamiento las que muestra las red cuadrada formada por interacciones por puentes de hidrogeno $R^4_4(8)$.

El empaquetamiento del compuesto 1 consiste en una red cuadrada cuyos nodos consisten en interacciones por puente de hidrogeno formando un ciclo homodrómico (que los puentes de hidrogeno corren en una misma dirección) la clasificación según un análisis de conjunto grafico es del tipo $R^4_4(8)$ en el que moléculas cristalográficamente distintas alternan posiciones, probablemente este arreglo de puentes de hidrogeno es el resultado del impedimento estérico alrededor del grupo donador-aceptor de puentes de hidrogeno, aliviado gracias a dos conformaciones distintas de la molécula de 1 en la estructura cristalina. Esta red cuadrada se encuentra doblemente interpenetrada generando un arreglo cristalino en el que la eficiencia de empaquetamiento es del 65 % (P.E. = 65.1).

Tabla 2. Datos cristalográficos del compuesto 1.

Parámetro	Valor	Parámetro	Valor	Parámetro	Valor
Fórmula	C ₁₆ H ₁₈ O ₂	Rango de colección θ , grad.	4.3 a 27.5	Z	4
Peso molecular	242.30	Temperatura, K	298	Reflexiones Colectadas	28138
Grupo espacial	P2 ₁ /c	Rango de Índices	-12 ≤ h ≤ 13 -11 ≤ k ≤ 12 -19 ≤ l ≤ 19	Reflexiones Únicas (Rint)	3184 (0.1488)
Sistema Cristalino	Monoclínico	Tamaño, mm	0.4 × 0.3 × 0.125	Datos / Restricciones / Parámetros	3184 / 2 / 175
a, Å	10.14990(70)	α , grad.	90.0	Índice R [$I \geq 2\sigma(I)$]	R ₁ = 0.0950 wR ₂ = 0.1850
b, Å	9.53660(59)	β , grad.	99.5054(38)	Índices R (todos los datos)	R ₁ = 0.1613 wR ₂ = 0.2156
c, Å	14.87260(90)	γ , grad.	90.0	Bondad de ajuste en F ² (S)	1.128
Volumen, Å ³	1419.836(158)	ρ_{calc} (mg/mm ³)	1.133	Densidad residual pico y Hueco (\bar{e} Å ⁻³)	0.365 / - 0.217

Para las pruebas de co-cristalización se selecciona la *meta*- y *para*-fenilendiamina ya que estos grupos funcionales son complementarios en cuanto a su capacidad receptora y donadora de puentes de hidrógeno. Para las pruebas con la *para*-fenilendiamina se colocaron 80 mg del compuesto 1 y 30.5 mg de co-formador en un recipiente de teflón y se disolvieron en 10 ml de metanol, además se disolvieron 202.5 mg del compuesto 1 y 90.4 mg de co-formador en 15 ml de acetonitrilo y se dejaron evaporar lentamente. De la solución de acetonitrilo se obtuvo un sólido policristalino de color rojo intenso que fue caracterizado mediante difracción de rayos X de polvos como se muestra en la Figura 2. Se observa la coincidencia de los picos con los calculados a partir de las estructuras cristalinas del compuesto 1 descrita en este trabajo y la *para*-fenilendiamina previamente reportada.¹⁷ Para las pruebas con la *meta*-fenilendiamina se colocaron por separado 68.2 y 94.0 mg del compuesto 1 y 65.4 y 86.4 mg de co-formador en un recipiente de teflón y se disolvieron en 10 ml de metanol o acetonitrilo respectivamente. De la reacción de acetonitrilo se observaron dos sólidos cristalinos de color rojo intenso que se caracterizaron mediante difracción de rayos X de polvos (Figura 3) en el caso del sólido con hábitos cristalinos acicular se observa una coincidencia

parcial con picos con los difractogramas calculados para 1 y la *meta*-fenilendiamina previamente reportada.¹⁸ En el caso del sólido cristalino que exhibe una morfología de bloques se observa una mezcla de fases como en el caso anterior (Figura 3). En el caso de las pruebas de cristalización usando metanol se obtienen principalmente mieles.

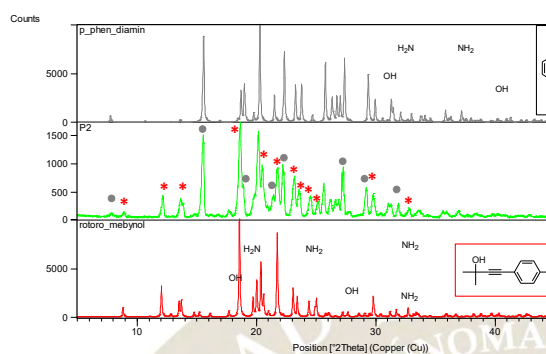


Figura 2. Difractogramas de rayos X de polvos (Cu- $K\alpha$) para los sólidos obtenidos mediante evaporación de acetonitrilo (compuesto 1 y *para*-fenilendiamina) y los difractogramas calculados. Se observa la coincidencia de los picos característicos indicando una mezcla de fases.

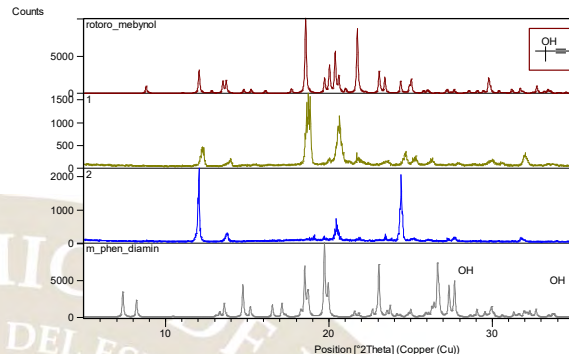


Figura 3. Difractogramas de rayos X de polvos (Cu- $K\alpha$) para los sólidos obtenidos mediante evaporación de acetonitrilo (compuesto 1 y *meta*-fenilendiamina) y los difractogramas calculados. Para el sólido 1 (habito acicular) se observa una mezcla de fases mientras que para la segunda la coincidencia es parcial sugiriendo la formación de una fase distinta.

Conclusiones

La síntesis del compuesto 1 permitió determinar por primera vez la estructura cristalina de este compuesto, mostrando un claro ejemplo de la necesidad de descriptores adicionales del contenido de la unidad asimétrica. La formación de ciclos de puentes de hidrogeno utilización más de una molécula dentro de la unidad asimétrica sugiere congestión estérica alrededor de los grupos hidroxilo del compuesto 1 y que la co-cristalización con aminas puede modificar el arreglo cristalino observado. Los resultados mediante la caracterización mediante difracción de rayos X de polvos sugieren que el compuesto 1 no forma co-cristales con la *para*-fenilendiamina en las condiciones probadas y la posible formación de una nueva fase cuando se emplea *meta*-fenilendiamina de manera incompleta ya que se observa además la presencia de las formas cristalinas de los compuestos de partida.

Referencias

- 1.- Holst, J. R.; Trewin, A.; Cooper, A. I. Porous Organic Molecules. *Nat Chem* **2010**, 2 (11), 915–920.
- 2.- Tian, J.; Thallapally, P. K.; McGrail, B. P. Porous Organic Molecular Materials. *CrystEngComm* **2012**, 14 (6), 1909–1919.
- 3.- Nugent, P. S.; Rhodus, V. L.; Pham, T.; Forrest, K.; Wojtas, L.; Space, B.; Zaworotko, M. J. A Robust Molecular Porous Material with High CO₂ Uptake and Selectivity. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, 135 (30), 10950–10953.
- 4.- Nandi, S.; Chakraborty, D.; Vaidhyanathan, R. A Permanently Porous Single Molecule H-Bonded Organic Framework for Selective CO₂ Capture. *Chem. Commun.* **2016**, 52 (45), 7249–7252.
- 5.- Espinosa-Lara, J. C.; Guzman-Villanueva, D.; Arenas-García, J. I.; Herrera-Ruiz, D.; Rivera-Islas, J.; Román-Bravo, P.; Morales-Rojas, H.; Höpfl, H. Cocrystals of Active Pharmaceutical Ingredients—

Praziquantel in Combination with Oxalic, Malonic, Succinic, Maleic, Fumaric, Glutaric, Adipic, And Pimelic Acids. *Crystal Growth & Design* **2013**, *13* (1), 169–185.

6.- Chinchilla, R.; Nájera, C. The Sonogashira Reaction: A Booming Methodology in Synthetic Organic Chemistry. *Chem. Rev.* **2007**, *107* (3), 874–922.

7.- Juriček, M.; Felici, M.; Contreras-Carballada, P.; Lauko, J.; Bou, S. R.; Kouwer, P. H. J.; Brouwer, A. M.; Rowan, A. E. Triazole–pyridine Ligands: A Novel Approach to Chromophoric Iridium Arrays. *J. Mater. Chem.* **2011**, *21* (7), 2104–2111.

8.- Cheng, J.; Sun, Y.; Wang, F.; Guo, M.; Xu, J.-H.; Pan, Y.; Zhang, Z. A Copper- and Amine-Free Sonogashira Reaction Employing Aminophosphines as Ligands. *J. Org. Chem.* **2004**, *69* (16), 5428–5432.

9.- Burla, M. C.; Caliendo, R.; Carrozzini, B.; Cascarano, G. L.; Cuocci, C.; Giacovazzo, C.; Mallamo, M.; Mazzone, A.; Polidori, G. Crystal Structure Determination and Refinement via SIR2014. *Journal of Applied Crystallography* **2015**, *48* (1), 306–309.

10.- Sheldrick, G. M. A Short History of SHELX. *Acta Crystallographica Section A Foundations of Crystallography* **2008**, *64* (1), 112–122.

11.- Farrugia, L. J. WinGX and ORTEP for Windows: An Update. *Journal of Applied Crystallography* **2012**, *45* (4), 849–854.

12.- Macrae, C. F.; Bruno, I. J.; Chisholm, J. A.; Edgington, P. R.; McCabe, P.; Pidcock, E.; Rodriguez-Monge, L.; Taylor, R.; van de Streek, J.; Wood, P. A. Mercury CSD 2.0 – New Features for the Visualization and Investigation of Crystal Structures. *Journal of Applied Crystallography* **2008**, *41* (2), 466–470.

13.- Bond, A. D. Automated Derivation of Structural Class Symbols and Extended Z' Descriptors for Molecular Crystal Structures in the Cambridge Structural Database. *CrystEngComm* **2008**, *10* (4), 411–415.

14.- Steed, K. M.; Steed, J. W. Packing Problems: High Z' Crystal Structures and Their Relationship to Cocrystals, Inclusion Compounds, and Polymorphism. *Chem. Rev.* **2015**, *115* (8), 2895–2933.

15.- Taylor, R.; Cole, J. C.; Groom, C. R. Molecular Interactions in Crystal Structures with Z' > 1. *Crystal Growth & Design* **2016**, *16* (5), 2988–3001.

16.- Ramirez-Montes, P. I.; Ochoa, M. E.; Santillan, R.; Ramirez, D. J.; Farfán, N. Steroidal Wheel-and-Axle Host Type Molecules: Insights from Awkward Shape, Conformation, Z' > 1 and Packing. *Crystal Growth & Design* **2014**, *14* (9), 4681–4690.

17.- Czapik, A.; Konowalska, H.; Gdaniec, M. P -Phenylenediamine and Its Dihydrate: Two-Dimensional Isomorphism and Mechanism of the Dehydration Process, and N—H...N and N—H... π Interactions. *Acta Crystallographica Section C Crystal Structure Communications* **2010**, *66* (3), o128–o132.

18.- Betz, R.; Klüfers, P.; Mayer, P. M -Phenylenediamine. *Acta Crystallographica Section E Structure Reports Online* **2008**, *64* (12), o2501–o2501.

SÍNTESIS Y APLICACIONES DE LOS SISTEMAS BODIPY'S-CHALCONA

Yaneth C. Pino, Ignacio A. Rivero.

Centro de Graduados e Investigación en Química del Instituto Tecnológico de Tijuana, Apartado Postal 1166, Tijuana, B.C. 22000 México.

yanethpino@hotmail.com irivero@tectijuana.mx

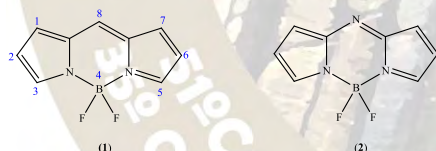
Resumen

En este trabajo se realizó la síntesis del compuesto aza-BODIPY el cual se llevó a cabo en tres pasos. Primero se utilizó el método típico para la obtención de chalconas, por medio de la reacción de condensación Claisen-Schmidt, el segundo paso consistió en la adición del grupo ciano y el nitrometileno en la posición β de las chalconas por medio de la reacción de adición de Michael y por último se hizo reaccionar en un medio de acetato de amonio para obtener el aza-dipirrometeno y éste a su vez se le adicionó $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$, obteniéndose el aza-BODIPY.

Introducción

Los BODIPYs son una familia de colorantes fluorescentes, cuya estructura base consiste en una molécula denominada dipirrometeno, que se encuentra acomplejado con un átomo de boro (1). Es considerada como uno de los colorantes más útiles y versátiles que existen, porque presenta propiedades espectrales únicas como intensa absorción en la región UV, intensa fluorescencia y un alto rendimiento cuántico, los cuales han captado el interés de los investigadores para modificar su estructura base con el objetivo de mejorar las propiedades espectrales y de fluorescencia por lo cual se obtiene el aza-BODIPY de la sustitución del átomo meso-carbono (posición 8) con un átomo de nitrógeno (2).¹

Esquema 1. Estructura base de BODIPY y aza-BODIPY.



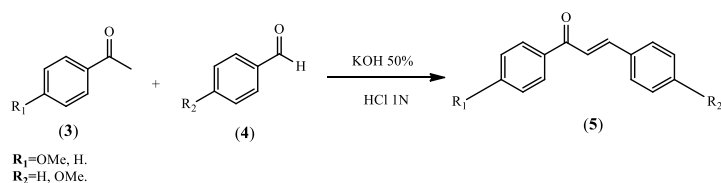
Los aza-BODIPY (2) han sido reportados como una clase de cromóforos con una alta absorción y un coeficiente de extinción ($70000\text{-}80000 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) y un rendimiento cuántico de fluorescencia (0.23-0.36) entre 650 y 750 nm. Además, se ha demostrado que este tipo de estructuras se pueden adaptar para actuar como fluorosensores basados en un mecanismo de transferencia de electrones fotoinducida. Estas características sugieren que los aza-BODIPYS pudieran ser una excelente plataforma para construir nuevos análogos.²

Metodología

a) Síntesis de Chalconas.

La síntesis de chalconas se llevó a cabo por medio reacción de condensación de Claisen-Schmidt, en un matraz bola de 100 mL provisto con agitación magnética se adicionaron p-metoxiacetofenona (3) (6.5 g, 43.1 mmoles) y p-metoxibenzaldehído (4) (6.7 g, 49.3 mmoles) en etanol (30 mL) y KOH al 50 % (12 mL). La mezcla de reacción se refluyó por 12 horas y se mantuvo a temperatura ambiente por media hora. El producto (5) se purificó por filtración y recrystalizó en etanol.

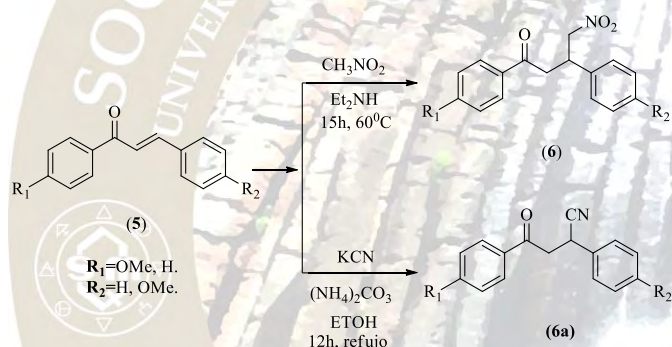
Esquema 2. Síntesis de chalconas.



b) Síntesis de los compuestos diarilnitro cetona y diarilciano cetona.

La síntesis de los compuestos diarilnitro cetonas se llevó a cabo por medio de la reacción de adición de Michael en un matraz bola de 25 mL provisto con agitación magnética, se adicionaron la chalcona (5) (2.0 g, 7.5 mmoles), CH_3NO_2 (2.0 mL) y Et_2NH (3.9 mL). La mezcla de reacción se colocó en un recirculador manteniendo una temperatura de 60°C por 15 horas. Se mantuvo a temperatura ambiente por media hora y se colocó en un embudo de separación de 250 mL se disolvió en acetato de etilo y se realizaron extracciones con NaCl saturado (3 x 30 mL). La fase orgánica fue secada con Na_2SO_4 anhidro, por último, se removió el exceso de solvente. Se realiza purificación por columna de sílice utilizando una fase móvil 8.0-2.0 Éter de petróleo-Acetato de etilo.

Esquema 3. Síntesis de compuestos diarilnitro cetona (6) y diarilciano cetona (6a).

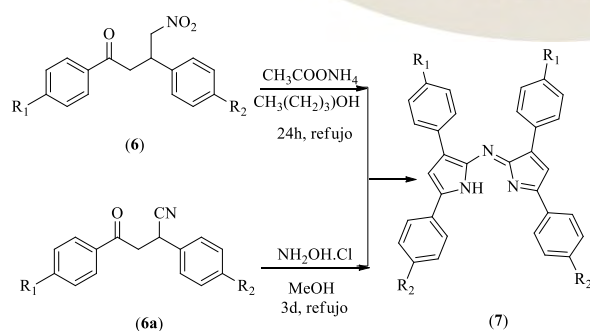


2016
Pachuca, Hidalgo

c) Síntesis del compuesto aza-dipirrometeno (7).

En un matraz bola de 250 mL provisto con agitación magnética, se adicionaron el compuesto diarilnitro cetona (6) (0.6 g, 2.0 mmoles), $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ (5.3 g, 69 mmoles) en butanol (100 mL). La mezcla de reacción se colocó a refluxo por 24 horas. Se mantuvo a temperatura ambiente por media hora. Se removió el exceso de solvente.

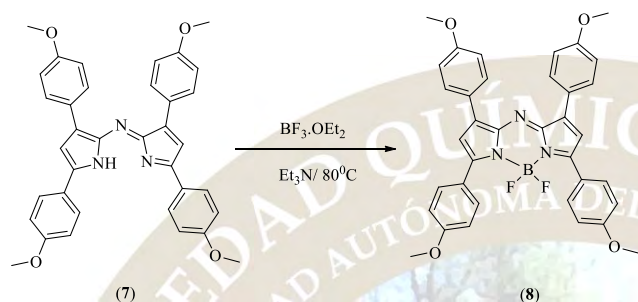
Esquema 4. Síntesis de aza-dipirrometeno (7).



d) Síntesis del compuesto aza-BODIPY.

En un matraz bola de 50 mL provisto con agitación magnética, se adicionaron el aza-dipirrometeno (7) (0.03 g, 0.23 mmoles), Et₃N (0.07 g, 0.75 mmoles). La mezcla de reacción se colocó a 80 °C en un baño controlado por 1 hora y 30 minutos. Se colocó en un embudo de separación de 250 mL se disolvió en 50 mL de DCM y se neutralizó con HCl 1N (1 x 60 mL), posteriormente con una solución saturada de NaCl (1 x 60 mL) por último. A la fase orgánica se le removió el exceso de disolvente.

Esquema 5. Síntesis de aza-BODIPY (8).



Discusión de Resultados

Tabla 1. Desplazamientos químicos en RMN de los compuestos.

	Rendimiento (%)	RMN de ¹ H CDCl ₃ , 200 MHz δ (ppm)	RMN de ¹³ C CDCl ₃ , 50 MHz δ (ppm)
5	99.0	δ 8.03 (d, <i>J</i> = 9.0 Hz), 7.68 (d, <i>J</i> = 15.6 Hz, 1H, β-H), 7.59 (d, <i>J</i> = 8.8 Hz, 2H), 7.42 (d, <i>J</i> = 15.6 Hz, 1H, α-H), 6.94 (dd, <i>J</i> ₁ = <i>J</i> ₂ =9.0 Hz, 4H), 3.87 (s, 3H), 3.84 (s, 3H).	δ 188.7, 163.3, 161.5, 143.8, 131.4, 131.7, 130.1, 127.8, 119.54, 114.3, 113.8, 55.49, 55.4.
6	32.0	δ 7.90 (dt, <i>J</i> ₁ = 5.0 Hz, <i>J</i> ₂ = 3.0 Hz, 2H), 7.20 (dd <i>J</i> ₁ = 6.6 Hz, <i>J</i> ₂ = 2.1 Hz, 2H), 6.90 (dd <i>J</i> ₁ = 6.9 Hz, <i>J</i> ₂ = 2.1 Hz, 2H), 6.80 (dd <i>J</i> ₁ = 6.7 Hz, <i>J</i> ₂ = 2.1 Hz, 2H), 4.70 (dd de dd, <i>J</i> ₁ = 12.3 Hz, <i>J</i> ₂ = 7.0 Hz 1H), 4.10 (m, 2H), 3.84 (s, 3H), 3.74 (s, 3H), 3.30 (dd, <i>J</i> ₁ = 7.0 Hz, <i>J</i> ₂ = 2.0 Hz 2H).	δ 195.5, 163.5, 159.3, 130.9, 130.3, 129.4, 128.5, 114.6, 113.6, 80.0, 55.5, 55.2, 41.1, 38.8.
6a	99.7	δ 7.90 (dd, <i>J</i> ₁ = <i>J</i> ₂ = 6.9 Hz, 2H), 7.4 (m, 5H), 6.9 (dd, <i>J</i> ₁ = <i>J</i> ₂ = 6.9 Hz, 2H), 4.5 (dd, <i>J</i> ₁ = <i>J</i> ₂ = 7.9 Hz, 2H), 3.8 (s, 3H), 3.5 (dd de dd, <i>J</i> ₁ = <i>J</i> ₂ = 7.0 Hz; <i>J</i> ₃ = <i>J</i> ₄ = 17.7 Hz).	δ 193.1, 163.3, 135.5, 130.5, 129.3, 129.0, 128.3, 127.5, 120.8, 114.0, 55.6, 44.2, 32.1.
7	47.0	δ 8.00 (d, <i>J</i> = 8.9 Hz, 4H), 7.80 (d, <i>J</i> = 8.9 Hz, 4H), 7.00 (dd, <i>J</i> ₁ = 6.8 Hz, <i>J</i> ₂ = 2.0 Hz 6H), 6.90 (dd, <i>J</i> ₁ = 6.9 Hz, <i>J</i> ₂ = 2.1 Hz, 4H), 3.84 (s, 6H), 3.81 (s, 6H).	
7a	13.0	δ 7.80 (s, 8H), 7.50 (s, 8H), 7.00 (d, <i>J</i> = 7.0 Hz, 4H), 3.86 (s, 6H).	δ 163.5, 162.0, 154.0, 135.7, 132.0, 131.0, 129.0, 128.1, 126.5, 124.0, 114.6, 55.4.

En la presentación se mostrarán los espectros, así como también las condiciones de reacción y su perfil de fluorescencia.

Conclusión

- Se realizó la síntesis de la chalconas (**5**) por medio de la reacción de condensación de Claisen-Schmidt obteniéndose buenos rendimientos.
- Se optimizó el método para sintetizar los productos (**6** y **6a**) por medio de la reacción de Michael.
- El producto (**6a**) se obtuvo utilizando la chalcona (**5**) por medio de una adición nucleofílica del grupo ciano.
- Los productos (**6**) se obtuvieron por medio de la adición del nucleófilo nitrometano.
- Se logró obtener dos productos Aza-dipirrometenos (**7** y **7a**).
- Se estableció la ruta sintética para obtener los compuestos de tipo Aza-BODIPY (**8**).

Bibliografía

Gorman, A.; Killoran J.; O'Shea, C.; Kenna, T.; Gallagher, W. M.; O'Shea, D.F. J. *Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 10619.

Killoran, J.; Allen, L.; Gallagher, J. F.; Gallagher, W. M.; O'Shea, D. F. *Chem. Commun.* **2002**, 1862.

Killoran, J.; O'Shea, D. F. *Chem. Commun.* **2006**, 1503.



2016
Pachuca, Hidalgo

51° Congreso Mexicano de Química
35° Congreso Nacional de Educación Química

SENSOR DE *N*-(AMINOALQUIL)-BIOTINAMIDAS Y SU EVALUACIÓN POR RESONANCIA DE PLASMÓN SUPERFICIAL (SPR)

Samantha S. Suszek, Ignacio A. Rivero.

Centro de Graduados e Investigación en Química del Instituto Tecnológico de Tijuana, Apartado Postal 1166, Tijuana, B.C. 22000 México.

samantha.suszek@tectijuana.edu.mx irivero@tectijuan.mx

Resumen

En este trabajo se describe de un sensor biomimético compuesto por un sistema de reconocimiento de *N*-(aminoalquil)-biotinamidas con una variación en la longitud de la cadena *N*-(aminoalquil) enlazante a la superficie de oro del sensor para la evaluación en tiempo real por SPR de la interacción con analitos enzimáticos de avidina y estreptavidina.

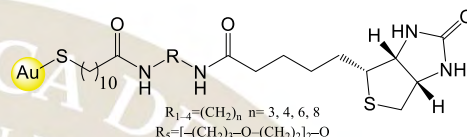


Figura 1. Sensor de *N*-(aminoalquil)-biotinamidas.

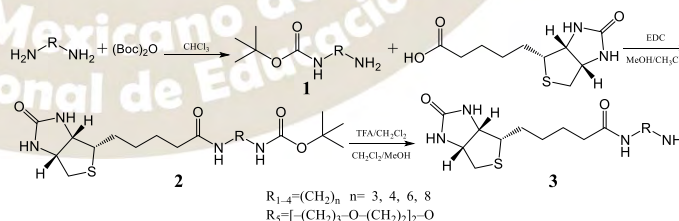
Introducción

Los sensores biomiméticos de SPR miden los cambios en el índice de refracción en la superficie de un metal que presenta el plasmón superficial y pueden ser dispositivos altamente sensibles para detectar interacciones biomoleculares cuando un elemento de reconocimiento biológico adecuado se inmoviliza en la proximidad de la superficie de la capa metálica. Las moléculas de analito que entran en contacto con el sensor biomimético de SPR, se unen al elemento de reconocimiento biológico, produciéndose un incremento del índice de refracción local en la superficie metálica con cambios en la constante de propagación del plasmón superficial registrando de forma continua la luz reflejada, obteniendo un perfil de los cambios del índice de refracción en el medio adyacente a la superficie metálica obteniendo información en tiempo real de las interacciones que ocurren en él. Una de las interacciones únicas no covalente, es la que se produce en los sistemas de biotina-(estrept)avidina, debido a que, cada molécula de (estrept)avidina contiene un máximo de cuatro sitios de unión para biotina cuya interacción puede ser utilizada para mejorar la intensidad de la señal en los sistemas de sensores con una afinidad alta, sensibilidad alta y especificidad alta en la aplicación de sensores biomiméticos de SPR.

Materiales y Métodos

a) Síntesis de *N*-(aminoalquil)-biotinamidas

La síntesis de *N*-(aminoalquil)-biotinamidas representado en el Esquema 1 se llevó a cabo utilizando 1 equivalente de una diamina alifática disuelto al 10% en cloroformo, a los cuales se agregó a 0 °C con agitación constante 0.1 equivalente de una solución de di-*tert*-butil dicarbonato disuelto al 10% en cloroformo, la mezcla de reacción permaneció en agitación por un periodo de 16 horas a temperatura ambiente para la obtención de *N*-(*Boc*-aminoalquil)-carbamatos (1). Posteriormente, se utilizó 1.2 equivalente de *N*-(*Boc*-aminoalquil)-carbamato, 1 equivalente de *D*-biotina y 1.6 equivalente de 1-etil-3-(3-dimetilaminopropil)-carbodiimida disuelto en una solución de metanol:acetonitrilo, la mezcla de reacción permaneció en agitación constante durante 5 horas a temperatura ambiente para la obtención de *N*-(*Boc*-aminoalquil)-biotinamida (2). Finalmente, se utilizó 1



Esquema 1. Síntesis de *N*-(aminoalquil)-biotinamidas.

equivalente de un *N*-(Boc-aminoalquil)-biotinamida disuelto en una solución de ácido trifluoroacético:diclorometano en una proporción de 1:5, la mezcla de reacción permaneció en agitación constante durante 12 horas a temperatura ambiente para la obtención de *N*-(aminoalquil)-biotinamidas (**3**).

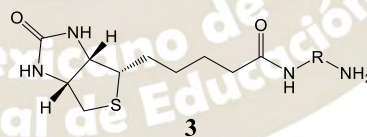
b) Sensor de *N*-(aminoalquil)-biotinamidas

La preparación del sensor de *N*-(aminoalquil)-biotinamidas se llevó a cabo utilizando un sensor de monocapas auto-ensambladas de oro (SpotReady™ Chip Substrates de GWC Technologies) y una solución 10 mM de ácido mercaptoundecanoico disuelto en etanol en inmersión por un periodo de 12 horas a temperatura ambiente para la formación del sensor de monocapas auto-ensambladas de oro-alcanotiol. Posteriormente, se colocaron en el sensor de monocapas auto-ensambladas de oro-alcanotiol volúmenes equivalentes de una solución 100 mM de *N*-hidroxisuccinimida disuelta en etanol y una solución 400 mM de 1-etil-3-(3-dimetilaminopropil)carbodiimida en etanol en inmersión por un periodo de 30 minutos para la activación del sensor de monocapas auto-ensambladas de oro-alcanotiol. Finalmente, se realizó el acoplamiento en el sensor de monocapas auto-ensambladas de oro-alcanotiol activado de soluciones 10 mM de cada una de las cinco *N*-(aminoalquil)-biotinamidas (**3**) disueltas en etanol y una solución de 10 mM de polietilenglicol 6000 disuelto en etanol en inmersión por un periodo de 30 minutos para la activación del sensor de *N*-(aminoalquil)-biotinamidas. El orden de acoplamiento de *N*-(aminoalquil)-biotinamidas, se designó alternando las moléculas de una *N*-(aminoalquil)-biotinamidas (**3.1–3.5**) y un polietilenglicol (**P**) para evitar el entrecruzamiento durante la interacción de los sensores de *N*-(aminoalquil)-biotinamidas con avidina y de *N*-(aminoalquil)-biotinamidas con estreptavidina en la evaluación por resonancia de plasmón superficial.

c) Evaluación del Sensor de *N*-(aminoalquil)-biotinamidas por Resonancia de Plasmón Superficial

La primera evaluación de los dos sensores de monocapas auto-ensambladas de *N*-(aminoalquil)-biotinamidas se llevaron a cabo utilizando soluciones con una concentración de 0.2–1 μM de las enzimas avidina (Avidine from egg white de Sigma-Aldrich®) y estreptavidina (Streptavidin from *Streptomyces avidinii* de Sigma-Aldrich®) en solución amortiguadora de fosfato salino a pH 7.4 y una solución amortiguadora de fosfato salino a pH 7.4. La segunda evaluación de los dos sensores de monocapas auto-ensambladas de *N*-(aminoalquil)-biotinamidas se llevaron a cabo utilizando una solución amortiguadora de fosfato salino a pH 7.4, soluciones con una concentración de 1 μM de las enzimas avidina (Avidine from egg white de Sigma-Aldrich®) y estreptavidina (Streptavidin from *Streptomyces avidinii* de Sigma-Aldrich®) en solución amortiguadora de fosfato salino a pH 7.4, una solución amortiguadora de fosfato salino a pH 7.4 y una solución de hidróxido de sodio al 1%.

Discusión de Resultados



3.1–3.4: R=(CH₂)_n n= 3, 4, 6, 8
3.5: R=[-(CH₂)₃-O-(CH₂)₂]₂-O

a) Síntesis de *N*-(aminoalquil)-biotinamidas

Figura 2. *N*-(aminoalquil)-biotinamidas.

Durante la síntesis de *N*-(aminoalquil)-biotinamidas se obtuvieron cinco *N*-(aminoalquil)-biotinamidas representadas en la Figura 2 con rendimientos del 90–95% y una caracterización de los productos 3.1–3.5 por IR, RMN y EM-IES representada en la Tabla 1.

Tabla 1. Síntesis de *N*-(aminoalquil)-biotinamidas.

	R. (%)	EM-IES (<i>m/z</i>)	IR (ATR) cm ⁻¹	RMN de ¹ H CDCl ₃ , 200 MHz δ (ppm)	RMN de ¹³ C CDCl ₃ , 50 MHz δ (ppm)
3.1	93	301 [M+H] ⁺	3197.5, 2933.0, 2873.0, 1661.4	δ 5.74 (s, 1H, NH), 5.49 (s, 1H, NH), 5.31 (s, 1H, NH), 4.52 (t, <i>J</i> =6.2 Hz, 1H, CH ₂ CHNH), 4.33 (t, <i>J</i> =4.0 Hz, 1H, CHCHNH), 3.31 (q, 1H, CHCHS), 3.16 (t, <i>J</i> =6.6 Hz, 2H, NHCH ₂ CH ₂), 2.88 (dd, <i>J</i> =13.1, 4.7 Hz, 1H, CHCH ₂ S), 2.78 (t, <i>J</i> =10.2 Hz, 2H, CH ₂ CH ₂ NH), 2.35 (t, <i>J</i> =7.3 Hz, 2H, CH ₂ CH ₂ C), 2.06–1.88 (m, 2H, CHCH ₂ CH ₂), 1.68 (p, <i>J</i> =13.2, 6.4 Hz, 2H, CH ₂ CH ₂ CH ₂), 1.55–1.37 (m, 2H, CH ₂ CH ₂ CH ₂), 1.11 (p, <i>J</i> =7.1, 3.5 Hz, 2H, CH ₂ CH ₂ CH ₂), 0.88 (s, 2H, NH ₂)	δ 174.2, 163.9, 64.7, 60.2, 51.7, 42.9, 40.6, 39.3, 33.7, 29.6, 28.1, 24.7, 21.2
3.2	95	315 [M+H] ⁺	3385.5, 3200.6, 2863.4, 1656.0	δ 5.49 (s, 1H, NH), 5.23 (s, 2H, NH), 4.52 (t, <i>J</i> =5.8 Hz, 1H, CH ₂ CHNH), 4.33 (t, <i>J</i> =5.1 Hz, 1H, CHCHNH), 3.15 (q, 1H, CHCHS), 2.89 (dd, <i>J</i> =6.7 Hz, 2H, CHCH ₂ S), 2.77 (t, <i>J</i> =10.5 Hz, 2H, NHCH ₂ CH ₂), 2.34 (t, <i>J</i> =7.2 Hz, 2H, CH ₂ CH ₂ NH), 2.14 (t, <i>J</i> =5.1 Hz, 2H, CH ₂ CH ₂ C), 2.00–1.96 (m, 2H, CHCH ₂ CH ₂), 1.75 (p, <i>J</i> =7.3 Hz, 2H, CH ₂ CH ₂ CH ₂), 1.67 (p, <i>J</i> =7.1 Hz, 2H, CH ₂ CH ₂ CH ₂), 1.57–1.49 (m, 2H, CH ₂ CH ₂ CH ₂), 1.15–1.03 (m, 2H, 2H, CH ₂ CH ₂ CH ₂), 0.87 (s, 2H, NH ₂)	δ 177.0, 163.8, 64.9, 59.8, 53.8, 43.9, 40.6, 38.8, 34.3, 31.0, 29.8, 25.0, 24.1, 21.4
3.3	95	344 [M+H] ⁺	3303.9, 2939.5, 1661.5	δ 6.26 (s, 1H, NH), 4.92 (s, 2H, NH), 4.59 (dd, <i>J</i> =4.5 Hz, 1H, CH ₂ CHNH), 4.40 (dd, <i>J</i> =4.6 Hz, 1H, CHCHNH), 3.34 (q, 1H, CHCHS), 3.17 (t, <i>J</i> =7.0 Hz, 2H, NHCH ₂ CH ₂), 2.91 (dd, <i>J</i> =4.8 Hz, 2H, CHCH ₂ S), 2.81 (s, 2H, CH ₂ CH ₂ NH), 2.35 (t, <i>J</i> =7.3 Hz, 2H, CH ₂ CH ₂ C), 2.08–1.94 (m, 2H, CHCH ₂ CH ₂), 1.69 (p, <i>J</i> =7.2 Hz, 4H, (CH ₂ CH ₂ CH ₂) ₂), 1.45 (p, <i>J</i> =8.8 Hz, 2H, CH ₂ CH ₂ CH ₂), 1.14 (p, <i>J</i> =8.7 Hz, 4H, (CH ₂ CH ₂ CH ₂) ₂), 1.12 (p, <i>J</i> =8.7 Hz, 2H, CH ₂ CH ₂ CH ₂), 0.85 (s, 2H, NH ₂)	δ 175.3, 162.3, 65.9, 61.5, 55.3, 40.6, 39.7, 37.0, 32.2, 30.5, 29.4, 28.2, 28.0, 26.1, 24.4
3.4	90	371 [M+H] ⁺	3227.8, 2928.7, 2858.0, 1667.0	δ 5.34 (s, 1H, NH), 5.08 (s, 2H, NH), 4.54 (t, <i>J</i> =7.8, 5.3 Hz, 1H, CH ₂ CHNH), 4.34 (t, <i>J</i> =8.7, 3.9 Hz, 1H, CHCHNH), 3.16 (q, 1H, CHCHS), 2.92 (dd, <i>J</i> =12.8, 5.0 Hz, 2H, CHCH ₂ S), 2.77 (s, 2H, NHCH ₂ CH ₂), 2.35 (t, <i>J</i> =7.2 Hz, 2H, CH ₂ CH ₂ NH), 2.08–1.99 (m, 2H, CH ₂ CH ₂ C), 1.79–1.61 (m, 6H, (CH ₂ CH ₂ CH ₂) ₃), 1.53–1.40 (m, 2H, CH ₂ CH ₂ CH ₂), 1.36–1.27 (m, 4H, (CH ₂ CH ₂ CH ₂) ₂), 1.18–1.06 (m, 4H, (CH ₂ CH ₂ CH ₂) ₂), 0.88 (p, <i>J</i> =6.7 Hz, 2H, CH ₂ CH ₂ CH ₂), 0.68 (s, 2H, NH ₂)	δ 175.3, 162.6, 69.5, 62.5, 56.1, 41.2, 40.6, 37.6, 32.4, 31.0, 29.5, 29.0, 27.6, 27.4, 26.5, 25.2
3.5	91	447 [M+H] ⁺	3244.0, 2934.0, 1667.0	δ 5.24 (s, 2H, NH), 5.06 (s, 1H, NH), 4.54 (t, <i>J</i> =6.8 Hz, 1H, CH ₂ CHNH), 4.34 (s, <i>J</i> =6.2 Hz, 1H, CHCHNH), 3.64–3.54 (m, 4H,	δ 175.7, 162.7, 72.7, 71.7, 69.8, 69.0,

				(CH ₂ CH ₂ O) ₂ , 3.48 (t, <i>J</i> =11.9 Hz, 4H, 62.3, 55.3, (CH ₂ CH ₂ O) ₂ , 3.33 (t, <i>J</i> =5.9 Hz, 2H, 40.5, 36.8, CH ₂ CH ₂ O), 3.30 (t, <i>J</i> =3.4 Hz, 2H, CH ₂ CH ₂ S), 36.4, 33.6, 2.97–2.88 (m, 2H, CHCH ₂ S), 2.82 (t, <i>J</i> =8.4 Hz, 31.6, 31.2, 2H, NHCH ₂ CH ₂), 2.34 (t, <i>J</i> =7.3 Hz, 2H, 28.3, 24.7, CH ₂ CH ₂ NH ₂), 2.17 (t, <i>J</i> =7.0 Hz, 2H, 22.5 CH ₂ CH ₂ C), 2.03–1.86 (m, 2H, CHCH ₂ CH ₂), 1.72–1.52 (m, 4H, (CH ₂ CH ₂ CH ₂) ₂), 1.50–1.32 (m, 2H, CH ₂ CH ₂ CH ₂), 1.12 (p, <i>J</i> =4.8 Hz, 2H, CH ₂ CH ₂ CH ₂), 0.92 (s, 2H, NH ₂)
--	--	--	--	--

b) Sensor de *N*-(aminoalquil)-biotinamidas con Avidina

En la evaluación por resonancia de plasmón superficial representada en la Figura 3 de la interacción del sensor de *N*-(aminoalquil)-biotinamidas con la enzima avidina se obtuvo un coeficiente de adsorción (K_{ads}) de $6.632 \times 10^{11} \text{ M}^{-1}$, una constante de disociación (K_d) de $1.508 \times 10^{-12} \text{ M}$ y un cambio en la intensidad de luz reflejada Tabla 2.

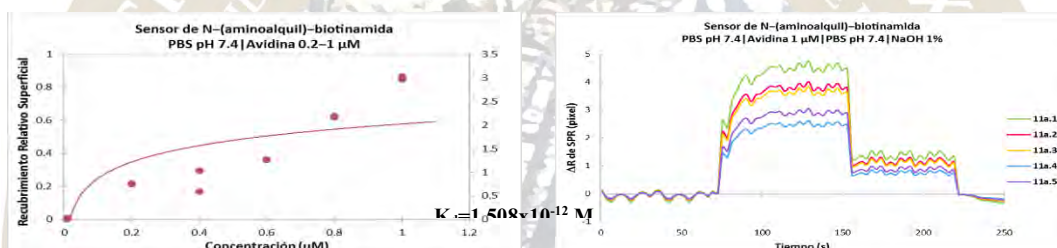


Figura 3. Espectros de a) afinidad y b) SPR de *N*-(aminoalquil)-biotinamidas con avidina (0–1 µM).

Tabla 2. Asociación de *N*-(aminoalquil)-biotinamidas con avidina.

<i>N</i> -(aminoalquil)-biotinamidas	Tiempo (s)	R _{max}	%R _{max}
3.1 <i>N</i> -(3-aminopropil)-biotinamida	129	4.7512	0.5671
3.2 <i>N</i> -(4-aminobutil)-biotinamida	129	4.0206	0.4799
3.3 <i>N</i> -(6-aminohexil)-biotinamida	129	3.8448	0.4589
3.4 <i>N</i> -(8-aminooctil)-biotinamida	129	2.6174	0.3124
3.5 <i>N</i> -(3-(2-(2-(3-aminopropoxi)etoxi)etoxi)propil)-biotinamida	129	3.0449	0.3634

c) Sensor de *N*-(aminoalquil)-biotinamidas con Estreptavidina

En la evaluación por resonancia de plasmón superficial representada en la Figura 4 de la interacción del sensor de *N*-(aminoalquil)-biotinamidas con la enzima avidina se obtuvo un coeficiente de adsorción (K_{ads}) $1.915 \times 10^9 \text{ M}^{-1}$, una constante de disociación (K_d) de $5.222 \times 10^{-10} \text{ M}$, y un cambio en la intensidad de luz reflejada Tabla 3.

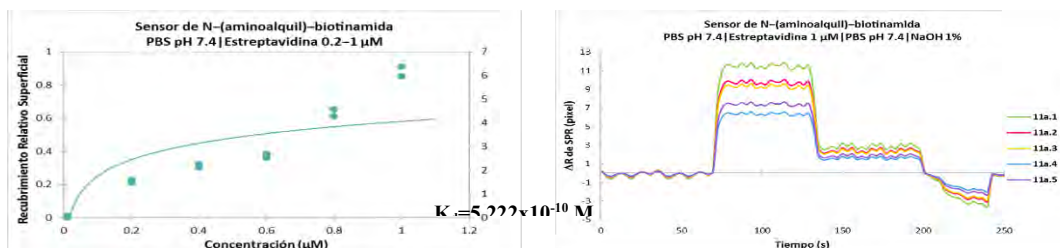


Figura 4. Espectros de a) afinidad y b) SPR de *N*-(aminoalquil)-biotinamidas con estreptavidina (0–1 µM).

Tabla 3. Asociación de *N*-(aminoalquil)-biotinamidas con estreptavidina.

<i>N</i> -(aminoalquil)-biotinamidas	Tiempo (s)	R _{max}	%R _{max}
3.1 <i>N</i> -(3-aminopropil)-biotinamida	114	11.9027	0.5198
3.2 <i>N</i> -(4-aminobutil)-biotinamida	114	10.0724	0.4399
3.3 <i>N</i> -(6-aminohexil)-biotinamida	114	9.6320	0.4206
3.4 <i>N</i> -(8-aminooctil)-biotinamida	114	6.5571	0.2864
3.5 <i>N</i> -(3-(2-(2-(3-aminopropoxi)etoxi)etoxi)propil)-biotinamida	114	7.6282	0.3331

Conclusión

Los cambios en la intensidad de luz reflejada de los sensores de *N*-(aminoalquil)-biotinamidas por resonancia de plasmón superficial presentaron un decremento dependiente de la longitud de la cadena aminoalquil enlazante, debido a que la densidad entre el sustrato metálico y el grupo terminal contribuyó a un decremento de la adhesión covalente a medida que aumentó la longitud de la cadena *N*-(aminoalquil) enlazante a la superficie de oro. La evaluación por resonancia de plasmón superficial de la interacción de los sensores de *N*-(aminoalquil)-biotinamidas con las enzimas avidina y estreptavidina presentó una respuesta a los cambios en la intensidad de luz reflejada mayor (2.7 veces) para la interacción del sensor *N*-(aminoalquil)-biotinamidas con estreptavidina que con avidina.

Bibliografía

- Bush, J. T.; Walport, L. J.; McGouran, J. F.; Leung, I. K. H.; Berridge, G.; van Berkel, S. S.; Basak, A.; Kessler, B. M.; Schofield, C. J. *Chem. Sci.* **2013**, *4*, 4115–41120.
- Mathur, A.; Hamad, E. M.; Mukhopadhyay, S.; Roy, S. S.; McLaughlin, J. A. *MRS Proceedings* **2009**, *1205*, 1205–L09–12.
- GWC Technologies Inc. *SPRImager®II User Manual*; 2006, V4.1.50.

SELENAZOLINAS BICÍCLICAS DERIVADAS DE CARBOHIDRATOS COMO POTENCIALES INHIBIDORES DE HEXOSAMINIDASA

Martha Velueta Viveros,¹ Penélope Merino Montiel,² Sara Montiel Smith,³ Socorro Meza Reyes,⁴ Óscar López,⁵ José María G. Bolaños⁶

¹Facultad de Ciencias Químicas, BUAP 18martha.velueta@gmail.com, ²Facultad de Ciencias Químicas, BUAP penelope.merino@correo.buap.mx, ³Facultad de Ciencias Químicas, BUAP maria.montiel@correo.buap.mx, ⁴Facultad de Ciencias Químicas, BUAP maria.meza@correo.buap.mx ⁵Facultad de Química, Universidad de Sevilla, España osc-lopez@us.es, ⁶Facultad de Química, Universidad de Sevilla, España bolaños@us.es

Resumen

Se usó el hidrocloreto de *D*-glucosamina per-*O*-acetilada, se obtiene mediante protección del grupo amino en forma de imina, acetilación de los hidroxilos, y desprotección final de la imina. Su acoplamiento con diferentes isoselenocianatos de arilo dio como resultado diferentes selenoureas *p*-sustituidas, alternativamente, la *N*-formilación del hidrocloreto de *D*-glucosamina per-*O*-acetilada, y su tratamiento con trifosgeno y selenio condujo al 2-isoselenocianato per-*O*-acetilado; y su acoplamiento con hidrocloreto de metilamina dio la selenourea correspondiente, todas las selenoureas fueron sometidas a reflujo en tolueno y dieron los correspondientes bicíclicos, a los que se llevó a cabo la desprotección con una disolución metanólica de NaOMe.

Introducción

El funcionamiento anómalo de las hexosaminidasas conduce a la acumulación de glicoconjugados parcialmente degradados [1], lo cual origina algunas enfermedades de almacenamiento lisosomal, como el Tay-Sachs, o Sandhoff [2]. Desde un punto de vista terapéutico, los inhibidores de esta familia de enzimas pueden usarse en el tratamiento de estas enfermedades; entre ellos destacan las tiazolinas bicíclicas derivadas de carbohidratos.

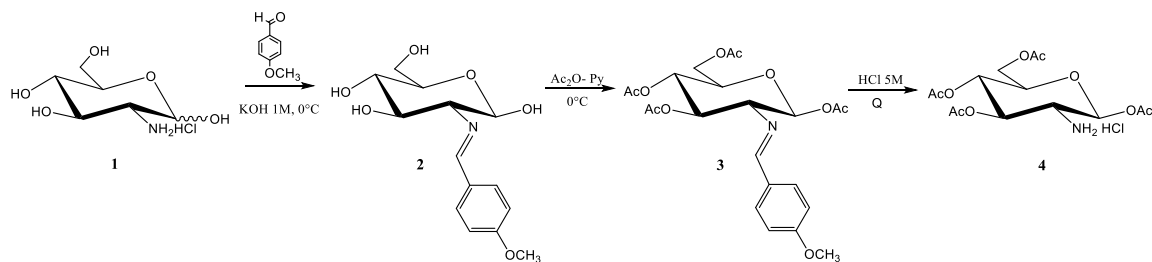
La sustitución isostérica del átomo de azufre por selenio podría, mantener la actividad inhibitoria, y además conferirle capacidad antioxidante, que puede ser también de utilidad para combatir el estrés oxidativo presente en las enfermedades de almacenamiento lisosomal, e incluso neurodegenerativas, como el Alzheimer.

Objetivos

Preparación de 2-alkil(aril)aminoselenazolinas bicíclicas derivadas de *D*-glucosamina, mediante funcionalización adecuada de ésta.

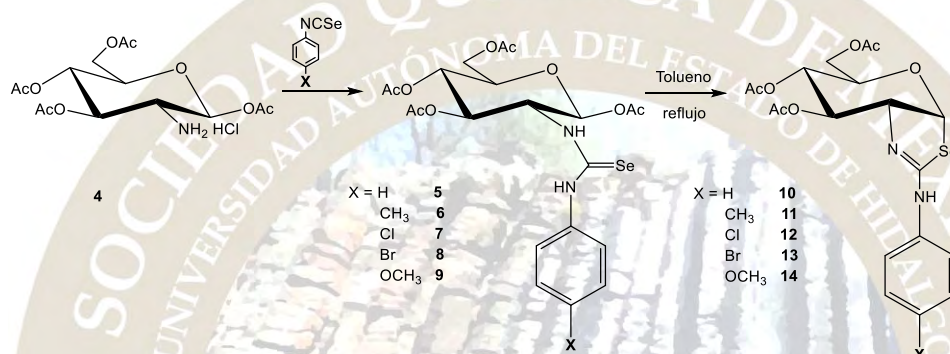
Metodología

El acceso a las 2-aminoselenazolinas propuestas se llevó a cabo usando el hidrocloreto de la *D*-glucosamina per-*O*-acetilada **4** como intermedio clave. Este compuesto es fácilmente accesible mediante una protección quimioselectiva del grupo amino del hidrocloreto de la *D*-glucosamina en forma de imina, lo cual fija la configuración β en el derivado **2**, seguido de acetilación convencional de los hidroxilos, y desprotección final de la imina en medio ácido (Esquema 1).



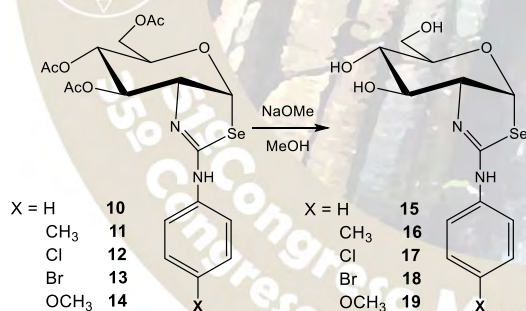
Esquema 1.

Posteriormente se llevó a cabo el acoplamiento de **4** con diferentes isoselenocianatos de arilo para dar como resultado las selenoureas **5-9**, que mediante su tratamiento a reflujo en tolueno dieron como resultado las 2-arilaminoselenazolinas bicíclicas **10-14** (Esquema 2).



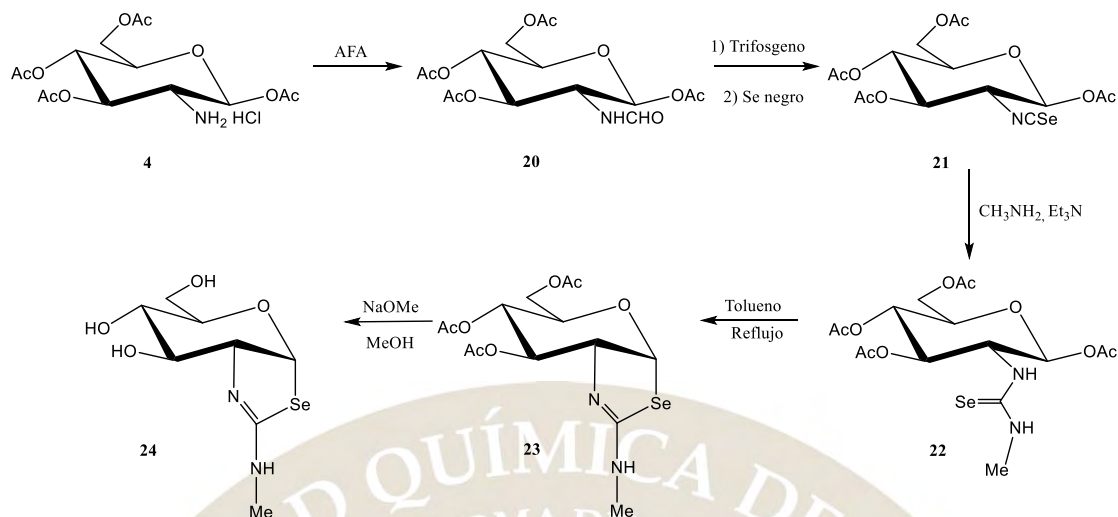
Esquema 2.

Posteriormente se llevó a cabo la desprotección de todos los bicíclicos preparados mediante tratamiento con una disolución metanólica de NaOMe para dar los productos **15-19** (Esquema 3).



Esquema 3.

Por otro lado el hidrocloreto **4** se hizo reaccionar con anhídrido acético-formico (AFA) para dar la formamida **20**, que posteriormente se utilizó para la formación del isoselenocianato **21** utilizando trifosgeno como agente deshidratante seguido de adición *in situ* de Se negro; el acoplamiento posterior con hidrocloreto de metilamina proporciona la selenourea **22**, que mediante su calentamiento en tolueno seguido de la desprotección en medio básico origina la 2-metilaminoselenazolina **24** (Esquema 4).



Esquema 4

Resultados

Los bicíclicos obtenidos son el resultado de un ataque nucleófilo intramolecular del átomo de selenio de la selenourea sobre el carbono anomérico del azúcar, con pérdida de acetato en dicha posición, los que nos permite obtener los diferentes bicíclicos con un sustituyente de tipo 2-alkil o 2-aryl amino.

Conclusiones

Se llevó a cabo la síntesis de selenazolin bicíclicas. Esta síntesis consistió en una ruta lineal, siendo el paso clave la ciclación intramolecular del átomo de selenio del grupo selenourea de la posición 2 del azúcar sobre el carbono anomérico. El uso de distintos sustituyentes en el grupo 2-alkil(aryl)amino permitirá analizar la influencia, tanto de efectos electrónicos, como estéricos en las propiedades biológicas de los compuestos finales.

Los autores agradecen a la VIEP de la BUAP y al CONACyT (1000/321/2016) y a la Junta de Andalucía (España, P11-CVI-7427, FQM134) por el financiamiento para el desarrollo de este proyecto.

Referencias

- [1] Hall, P.; Minnich, S.; Teigen, C.; Raymond, K. *Current Protocols in Human Genetics*, **2014**, 83:17.16:17.16.1–17.16.8.
- [2] Macdonald, J.M.; Tarling, C.A.; Taylor, E.J.; Dennis, R.J.; Myers, D.S.; Knapp, S.; Davies, G.J.; Withers, S.G. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, 49, 2599–2602.

TRANSFORMACIÓN DE LA CADENA LATERAL DE LAS SAPOGENINAS ESTEROIDALES.

María Antonieta Fernández-Herrera,¹ Jazmín Ciciolil Hilario-Martínez,^{1,2} Reyna Zeferino-Díaz,^{1,2} Anallely Huepalcalco-Guevara,² Bertha Fuentes Portillo,² Gabriel Merino,¹ Jesús Sandoval-Ramírez.²

¹Cinvestav-Mérida. Departamento de Física Aplicada. Mérida, Yuc. México. ²BUAP. Facultad de Ciencias Químicas. Puebla, Pue. México.

mfernandez@cinvestav.mx

RESUMEN

La apertura de la cadena lateral de las saponinas esteroidales, ya sea en uno o ambos anillos (E y F), genera nuevas estructuras 22-oxocolestánicas y dihidropiranos y a través de las cuales se pueden obtener nuevos espirostanos, pirroles y lactonas bisnorcolánicas. Este tipo de cadenas laterales se generan mediante una acetólisis catalizada con un ácido de Lewis seguida de un tratamiento en medio acuoso o alcalino, para los 22-oxocolestanos y los dihidropiranos, respectivamente. Los mecanismos de reacción se han analizado vía una serie de cálculos empleando la Teoría de Funcionales de la Densidad y tanto la evidencia experimental como la computacional confirman la formación de un intermediario oxacarbenio.

INTRODUCCIÓN

Las saponinas esteroidales constituyen un grupo particular de productos naturales cuya disponibilidad y diversidad sostuvieron a la industria farmacéutica en México alrededor de la década de los 40.¹ Más tarde se produjo un declive en su uso debido a los excesos en la explotación de los recursos vegetales que las contienen. En años recientes, su empleo en síntesis química ha registrado un repunte, dado que se han encontrado nuevas rutas de transformación en su estructura, principalmente en la cadena lateral. Con respecto a su estructura, éstas pueden ser espirostánicas, colestánicas o furostánicas. Entre las saponinas que han tenido mayor utilidad, sobre todo en la medicina, se encuentran los espirostanos. Estos compuestos contienen una estructura hexacíclica (anillos A-F, figura 1). Algunos ejemplos son la diosgenina, la hecogenina y la sarsasapogenina, cuya concentración en algunas las plantas es relativamente alta (hasta un 9% en peso), por lo que han tenido importante repercusión industrial.²

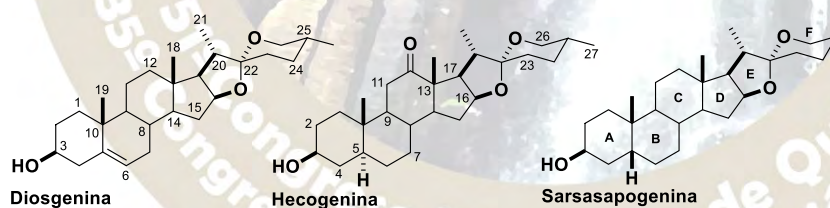


Figura 1. Espirostanos encontrados con más frecuencia en el reino vegetal.

Nuestro grupo ha obtenido, a partir de saponinas esteroidales, esqueletos de alta importancia sintética y biológica como 22-oxocolestanos, dihidropiranos, pirroles, así como nuevas rutas de acceso a lactonas bisnorcolánicas, pirroles y espirostanos funcionalizados. Las nuevas estructuras se han caracterizado por RMN de una y dos dimensiones, así como por infrarrojo, polarimetría, espectrometría de masas y rayos X.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La cadena lateral 22-oxocolestánica cobró fuerza con el descubrimiento del OSW-1, una saponina colestánica que fue aislada por primera vez en 1992 de *Ornithogalum saundersiae* (figura 2).³

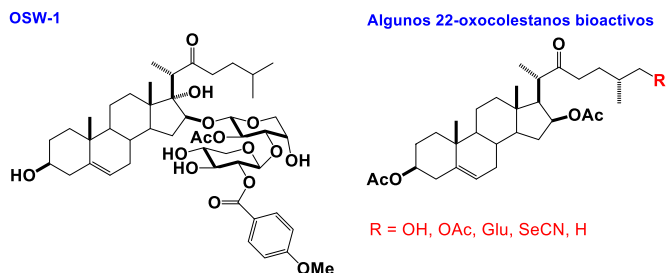
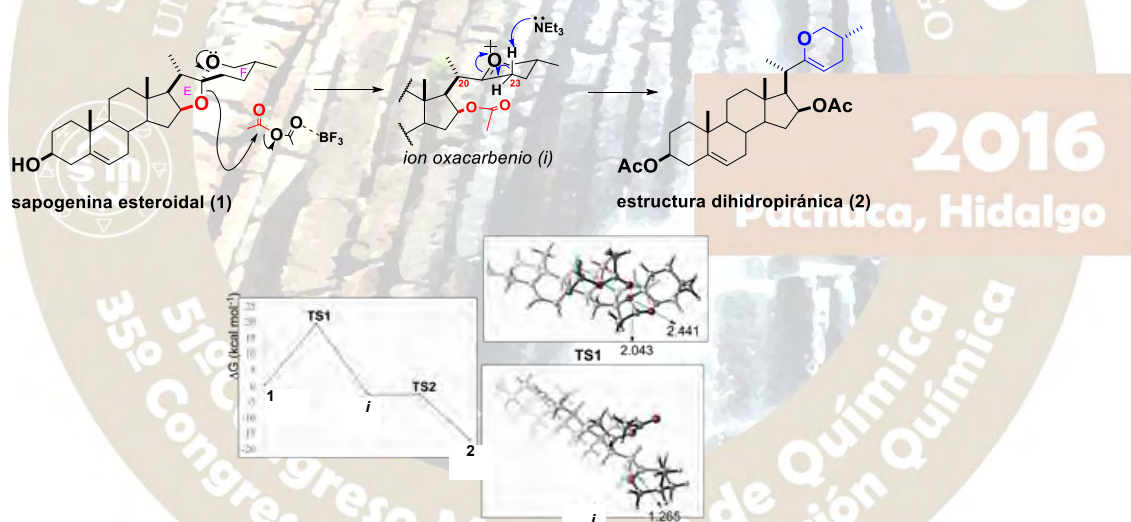


Figura 2. Estructura del OSW-1 y algunos análogos 22-oxocolestanos.

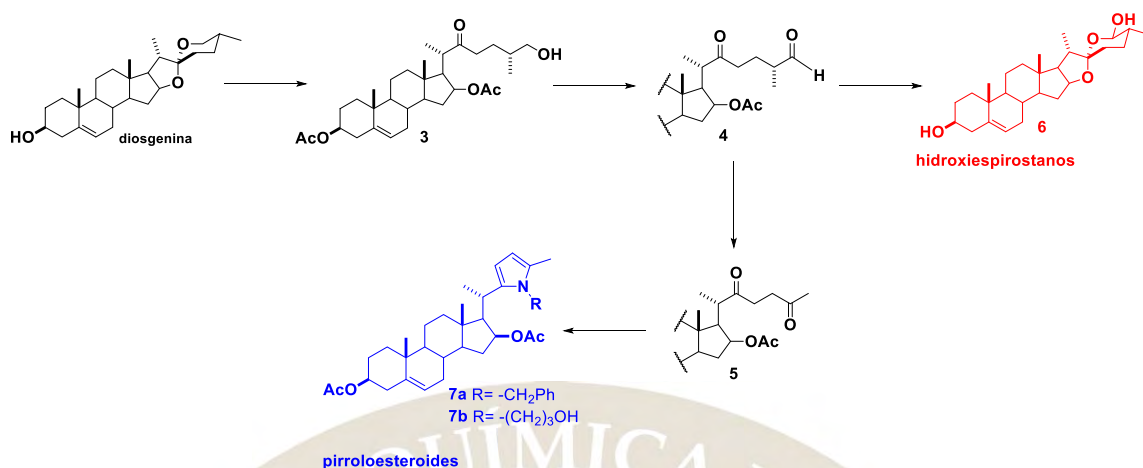
Este compuesto ha mostrado una actividad citotóxica 100 veces mayor a la del taxol y un mecanismo de acción particular.⁴ En 2009, reportamos una ruta sintética para obtener la cadena lateral 22-oxocolestánica a partir de espirostanos con excelentes rendimientos.⁵ Años más tarde, logramos sintetizar compuestos 22-oxocolestánicos con actividad anticancerígena y promotora de crecimiento vegetal (figura 2).⁶

Recientemente publicamos la apertura regioselectiva del anillo E de sapogeninas esteroidales la cual produjo nuevos esqueletos dihidropiránicos (esquema 1).⁷ Esta nueva cadena lateral se obtuvo a través de una acetólisis catalizada con ácido de Lewis, seguida de un tratamiento básico. El mecanismo de reacción se estudió vía una serie de cálculos empleando la Teoría de Funcionales de la Densidad y tanto la evidencia experimental como la computacional confirman la formación de un intermediario oxacarbenio. Los nuevos dihidropiranos son extremadamente reactivos frente a medios ácidos y su correspondiente transformación hacia 22-oxocolestanos funcionalizados en C-26 también se investigó.



Esquema 1. Síntesis de esqueletos dihidropiránicos y trayectoria del mecanismo de reacción que evidencia la formación de un intermediario tipo oxacarbenio.

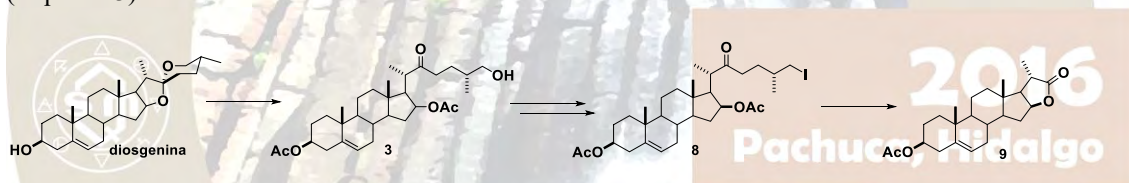
La posición 26 de los espirostanos (compuesto 6) se funcionalizó a través de la ciclización intramolecular estereoselectiva de un aldehído 22-oxocolestánico (4), el cual se sintetizó a partir de una sapogenina esteroidal. El rendimiento global de la reacción es mayor al 80% lo cual hace de esta ruta una alternativa viable (esquema 2).



Esquema 2. Síntesis de hidroxiestrostanos y pirroloesteroides.

Dicho aldehído también se hizo reaccionar con una amina primaria rica en electrones la cual generó la imina correspondiente. La imina se tautomerizó a la enamina y ésta, después de la adición de agua sufrió la eliminación del carbono 26, generando una estructura 27-norcolestánica (5). Finalmente la reacción de Paal-Knorr condujo a los pirroloesteroides 7.

Por último se investigó una nueva ruta de síntesis de lactonas bisnorcolánicas vía la ruptura inusual del enlace carbono-carbono 22,23 del compuesto 26-yodo-22-oxocolestánico 8. Esta reacción se lleva a cabo empleando carbonatos de metales alcalinos y las condiciones de reacción son relativamente suaves (esquema 3).



Esquema 3. Síntesis de lactonas bisnorcolánicas.

CONCLUSIONES

A través de la apertura de la cadena lateral espirocetálica se han obtenido esqueletos de alta importancia sintética y biológica, así como nuevas rutas de acceso a lactonas bisnorcolánicas y estrostanos funcionalizados. Las nuevas estructuras se han caracterizado por RMN de una y dos dimensiones, así como por infrarrojo, polarimetría, espectrometría de masas y rayos X. Algunos de los mecanismos propuestos se han estudiado vía cálculos computacionales, lo cual ha validado la hipótesis de la participación de un intermediario tipo oxacarbenio.

BIBLIOGRAFÍA

1. Ver por ejemplo: (a) Marker, R. E.; Rohrmann, E. *J. Am. Chem. Soc.* **1939**, *61*, 846. (b) Marker, R. E.; Rohrmann, E. *J. Am. Chem. Soc.* **1939**, *61*, 3592. (c) Marker, R. E.; Rohrmann, E. *J. Am. Chem. Soc.* **1940**, *62*, 518.
2. (a) Hostettmann, K.; Marston A. *Saponins, Chemistry and Pharmacology of Natural Products*; Cambridge University Press: New York. 1995. (b) Waller, G. R.; Yamasaki, K. Eds. *Saponins Used in Traditional and Modern Medicine*; Plenum Press: New York. 1996. (c) Waller, G. R.; Yamasaki, K. Eds. *Saponins Used in Food and Agriculture*; Plenum Press: New York. 1996.

3. Kubo, S.; Mimaki, Y.; Terao, M.; Sashida, Y.; Nikaido, T.; Ohmoto, T. *Phytochemistry* **1992**, *31*, 3639.
4. Zhou, Y.; Garcia-Prieto, C.; Carney, D. A.; Xu, R.; Pelicano, H.; Kang, Y.; Yu, W.; Lou, C.; Kondo, S.; Liu, J.; Harris, D. M.; Estrov, Z.; Keating, M. J.; Jin, Z.; Huang, P. *J. Natl. Cancer Inst.* **2005**, *97*, 1781.
5. Fernández-Herrera, M. A.; Sandoval-Ramírez, J.; Meza-Reyes, S.; Montiel-Smith, S. *J. Mex. Chem. Soc.* **2009**, *53*, 126.
6. (a) Fernández-Herrera, M. A.; López-Muñoz, H.; Hernández-Vázquez, J. M. V.; López-Dávila, M.; Escobar-Sánchez, M. L.; Sánchez-Sánchez, L.; Pinto, B. M.; Sandoval-Ramírez, J. *Bioorg. Med. Chem.* **2010**, *18*, 2474-2484. (b) Fernández-Herrera, M. A.; Mohan, S.; López-Muñoz, H.; Hernández-Vázquez, J. M. V.; Pérez-Cervantes, E.; Escobar-Sánchez, M. L.; Sánchez-Sánchez, L.; Regla, I.; Pinto, B. M.; Sandoval-Ramírez, J. *Eur. J. Med. Chem.* **2010**, *45*, 4827. (c) 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, M.; Sandoval-Ramírez, J. *Eur. J. Med. Chem.* **2011**, *46*, 3877. (d) Fernández-Herrera, M. A.; Sandoval-Ramírez, J.; Sánchez-Sánchez, L.; López-Muñoz, H.; Escobar-Sánchez, M. L. *Eur. J. Med. Chem.* **2014**, *74*, 451. (e) Zeferino-Díaz, R.; Hilario-Martínez, J. C.; Rodríguez-Acosta, M.; Sandoval-Ramírez, J.; Fernández-Herrera, M. A. *Steroids* **2015**, *98*, 126.
7. 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.



2016
Pachuca, Hidalgo

51° Congreso Mexicano de Química
35° Congreso Nacional de Educación Química

APLICACIÓN DE UN ORGANOCATALIZADOR MÚLTIPLE FORMADO POR EL ENSAMBLE DEL (1*S*,4*S*)-2,5-DIAZABICLO-[2.2.1]HEPTANO Y EL ÁCIDO *D*-MANDÉLICO EN UNA REACCIÓN TIPO CASCADA.

C. Gabriela Ávila-Ortiz,¹ Manuel López-Ortiz,² Ignacio Regla,² Eusebio Juaristi*¹

¹ Departamento de Química, Centro de Investigación y de Estudios Avanzados, Instituto Politécnico Nacional, Apartado Postal 14-740, 07000-México D.F. (Mexico). Fax: (+52) 55-5747-3897. E-mail: gabriela@relaq.mx

² Facultad de Estudios Superiores Zaragoza, Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM), Batalla del 5 de Mayo y Fuerte de Loreto, Iztapalapa, 09230, México, D.F. (Mexico).

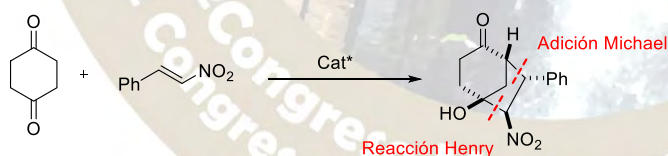
juaristi@relaq.mx

Resumen:

El ensamble entre el (1*S*,4*S*)-2,5-diazabicyclo-[2.2.1]heptano y el ácido *D*-mandélico da origen a un organocatalizador múltiple que ha mostrado conseguir buena diastereo- y enantioselectividad primero en la reacción de Michael y ahora en una cascada Michael-Henry entre la 1,4-ciclohexanodiona y el *trans*-nitroestireno. En el presente trabajo se muestra el alcance de este organocatalizador empleando diferentes nitroolefinas que conducen a selectividades de moderadas a buenas en la generación de 4 centros de quiralidad.

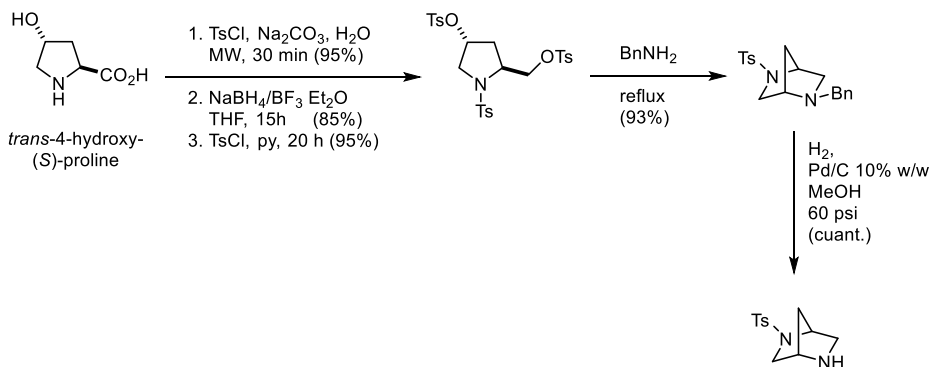
Introducción

En años recientes, la organocatálisis se ha convertido en una de las herramientas más útiles en la síntesis orgánica.¹ Desde los artículos de List, Lerner y Barbas III y el de McMillan en el 2000, la organocatálisis ha sido una línea de investigación en crecimiento con un gran número de publicaciones por año.² En particular, la organocatálisis múltiple ofrece ventajas al lograr la obtención de una gran variedad de sistemas catalíticos sin necesidad de llevar a cabo síntesis complejas.³ Particularmente, las reacciones en cascada resultan de interés debido a que se pueden generar en un solo paso varios centros de quiralidad.⁴ En el año 2013, Kokotos y colaboradores reportan una cascada Michael-Henry entre la 1,4-ciclohexanodiona a varios estirenos organocatalizada por tiohidantoínas quirales como se muestra en el esquema 1.⁵



Esquema 1

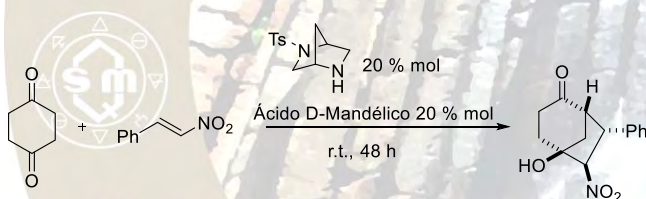
Por otra parte, en nuestro grupo de investigación se ha trabajado en la síntesis de diferentes derivados del diazabicycloheptano partiendo de la *trans*-hidroxi-*L*-prolina.⁶ El esquema 2 muestra la síntesis en particular del (1*S*,4*S*)-2,5-diazabicyclo-[2.2.1]heptano que es el organocatalizador que se emplea en el presente trabajo.



Esquema 2

Resultados y Discusión

La combinación del (1*S*,4*S*)-2,5-diazabicyclo-[2.2.1]heptano con el ácido *D*-mandélico en organocatálisis ya había sido estudiada por nuestro grupo en la reacción de Michael con buenos resultados.⁷ Es así que en el presente trabajo se decidió explorar este organocatalizador múltiple en una reacción más compleja. En este caso, se estudió la reacción cascada Michael-Henry explorada por Kokotos en 2013.⁵ Primeramente, se realizaron ensayos empleando una carga de catalizador del 20% mol y se emplearon diferentes disolventes en la mínima cantidad necesaria para asistir la homogeneidad de la reacción. En resultados previos con la reacción Michael modelo, encontramos que los disolventes no-polares resultaban ser la mejor elección en cuanto a selectividad.⁷ La tabla 1 muestra que tolueno y cloroformo resultan ser los mejores disolventes conduciendo a los mejores resultados. El tolueno resultó ser el disolvente de elección debido a que es menos volátil por lo que se empleó en los siguientes experimentos.



2016
Pachuca, Hidalgo

Tabla 1: Efecto del disolvente en la cascada Michael-Henry entre la 1,4-ciclohexanodiona y el *trans*-nitrostireno.

Ensayo ^a	Disolvente	Rendimiento [%] ^b	r.d. ^c	r.e. ^d
1	Tolueno	95	98 : 2	94 : 6
2	Cloroformo	97	98 : 2	94 : 6
3	THF	91	80 : 20	88 : 12

a. Se empleó 0.5 mmol del estireno, 1 mmol (2 equiv.) de la diona, 0.1 mmol del catalizador y co-catalizador y 0.3 mL de disolvente. b. Del producto aislado. c. Obtenido mediante de 1H RMN del crudo de reacción. d. Obtenido mediante HPLC quiral.

Posteriormente, se evaluaron algunos aditivos sólo para confirmar, como lo muestra la tabla 2, que el ácido *D*-mandélico es el que proporciona los mejores resultados de rendimiento y selectividad en comparación incluso con su enantiómero. Por lo que la combinación del (1*S*,4*S*)-2,5-diazabicyclo-[2.2.1]heptano con el ácido *D*-mandélico sigue conformando el mejor sistema catalítico.

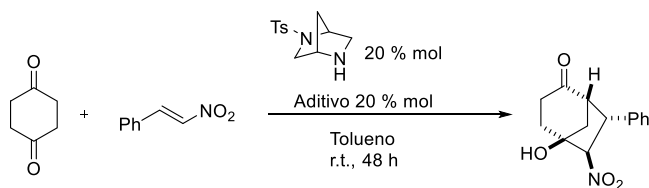
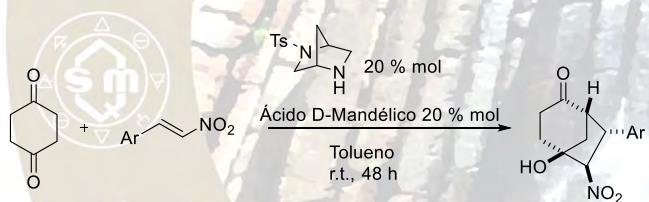


Tabla 2: Efecto del co-catalizador en la cascada Michael-Henry entre la 1,4-ciclohexanodiona y el *trans*-β-nitrostireno.

Ensayo ^a	Co-catalizador	Rendimiento [%] ^b	r.d. ^c	r.e. ^d
4	<i>L</i> -Mandélico	90	80 : 20	87 : 13
5	<i>p</i> -Cl-BzOH	66	66 : 34	90 : 10
6	<i>p</i> -NO ₂ -BzOH	52	59 : 41	70 : 30

a. Se empleó 0.5 mmol del estireno, 1 mmol (2 equiv.) de la diona, 0.1 mmol del catalizador y co-catalizador y 0.3 mL de tolueno como disolvente. b. Del producto aislado. c. Obtenido mediante de 1H RMN del crudo de reacción. d. Obtenido mediante HPLC quirral.

Una vez encontradas las mejores condiciones de reacción se evaluó el alcance del sistema catalítico en la reacción cascada empleando diferentes nitroolefinas que condujeron a los resultados que se resumen en la tabla 3.



2016
Pachuca, Hidalgo

Tabla 3: Cascada Michael-Henry entre la 1,4-ciclohexanodiona y diferentes *trans*-β-nitrostirenos.

Ensayo ^a	Ar	Rendimiento [%] ^b	r.d. ^c	r.e. ^d
7	2-Cl-Ph	89	69 : 31	84 : 16
8	2-MeO-Ph	94	76 : 24	72 : 28
9	2-Br	69	63 : 37	73 : 27
10	4-MeO-Ph	91	75 : 25	97 : 3
11	4-BnO-Ph	95	75 : 25	75 : 25
12	4-Me-Ph	98	74 : 26	78 : 22
13	4-F-Ph	93	74 : 26	51 : 49

a. Se empleó 0.5 mmol del estireno, 1 mmol (2 equiv.) de la diona, 0.1 mmol del catalizador y co-catalizador y 0.3 mL de tolueno como disolvente. b. Del producto aislado. c. Obtenido mediante de ¹H RMN del crudo de reacción. d. Obtenido mediante HPLC quiral.

Parte Experimental

En un matraz provisto con agitación magnética se pesaron 25 mg del catalizador, 15 mg de ácido *D*-mandélico, 112 mg de 1,4-ciclohexadiona y se disolvieron en 0.3 mL de tolueno. Se adicionaron después 0.5 mmol del estireno correspondiente y la reacción se dejó en agitación durante 48 horas. Al cabo de este tiempo, TLC mostró que la materia prima se había consumido en su totalidad. Se tomó una alícuota para analizar por ¹H RMN y determinar la relación diastereomérica por lo que la mezcla de reacción se aplicó en una columna de cromatografía que se eluyó con fase Hexano : AcOEt (90/10-60/40) para la obtención del producto esperado. La relación enantiomérica se determinó por HPLC quiral en columna Chiralpak AD-H.

Conclusiones

Se llevó a cabo una co-catálisis con el (1*S*,4*S*)-2,5-diazabicyclo-[2.2.1]heptano con el ácido *D*-mandélico en la reacción de tipo cascada Michael-Henry. La primera reacción (Michael) es determinante para el control de la selectividad.

Bibliografía

1. a) Melchiorre P., Marigo M., Carlone A., Bartoli G. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2008, **47**, 6138-6171. b) MacMillan D.W.C. *Nature*, 2008, **455**, 304-308.
2. a) Ahrendt K.A., Borths C.J., MacMillan D.W.C. *J. Am. Chem. Soc.*, 2000, **122**, 4243-4244. b) List B., Lerner R.A., Barbas III C.F. *J. Am. Chem. Soc.*, 2000, **122**, 2395-2396.
3. Piovesana S., Scarpino Schietroma D.M., Bella M. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2011, **50**, 6216-6232.
4. Enders D., Grondal C., Huttel M.R.M. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2007, **46**, 1570-1581.
5. Tsakos, M.; Elsegood, M.R.J.; Kokotos, C.G. *Chem. Commun.*, 2013, **49**, 2219-2221.
6. Melgar-Fernandez R., Gonzalez-Olvera R., Olivares-Romero J.L., Gonzalez-Lopez V., Romero-Ponce L., Ramirez-Zarate M.R., Demare P., Regla I., Juaristi E. *Eur. J. Org. Chem.*, 2008, 655-672.
7. Avila-Ortiz, C.G.; López-Ortiz, M.; Vega-Peñaloza, A.; Regla, I.; Juaristi, E. *Asymmetric Catalysis*, Topical issue on Organocatalysis, 2015, **2**, 37-44.

LÍQUIDOS IÓNICOS QUIRALES DE IMIDAZOLIO DERIVADOS DE (S)-PROLINAMINA COMO ORGANOCATALIZADORES EN LA REACCIÓN DE MICHAEL ASIMÉTRICA Y LA REACCIÓN CASCADA MICHAEL-ALDÓLICA ASIMÉTRICA EN CONDICIONES LIBRES DE DISOLVENTE

Arturo Obregón-Zúñiga¹, Marco Guerrero-Robles¹, Eusebio Juaristi^{1,2*}

1. Departamento de Química, Centro de Investigación y de Estudios Avanzados, Instituto Politécnico Nacional 2508, Colonia Zacatenco, 07360 Ciudad de México, México. 2. El Colegio Nacional, Luis González Obregón 23, Centro Histórico, 06020 Ciudad de México, México. *Correo: juaristi@relaq.mx

Resumen

En el presente trabajo se reporta la síntesis de tres nuevos líquidos iónicos quirales derivados de imidazolio y su aplicación en la reacción de Michael enantioselectiva entre ciclohexanona y nitroestirenos sustituidos en condiciones libres de disolvente. Además, reportamos la primera reacción cascada Michael-Aldólica asimétrica entre ciclohexanona y bencilidenpiruvato organocatalizada por líquidos iónicos quirales. Se evaluó el reciclaje del catalizador en ambas reacciones y no se observó pérdida en la estereoselectividad hasta el tercer ciclo.

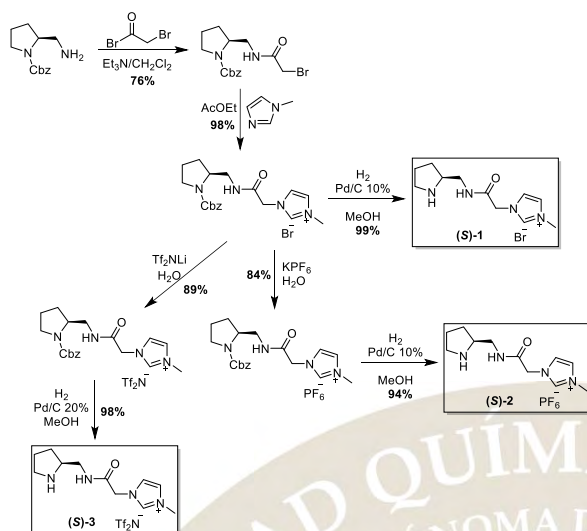
Introducción

Los líquidos iónicos (LI) son sales que contienen un catión orgánico y un anión que puede ser tanto orgánico como inorgánico, y que presentan puntos de fusión menores a 100 °C. Esta propiedad permite su uso como disolventes altamente polares y no volátiles. Una de las clases de LIs más versátiles y estudiados son los que contienen el catión imidazolio. Estos LIs se han usado en diferentes transformaciones orgánicas con excelentes resultados.¹ Con el surgimiento de la organocatálisis asimétrica,² se han desarrollado y empleado diversos líquidos iónicos quirales (LIQ) como organocatalizadores reciclables en transformaciones enantioselectivas.³ En este contexto, la adición de Michael es una reacción en la cual los LIQs derivados de (S)-Prolina y (S)-Prolinamina se han usado de manera satisfactoria.⁴ Cabe destacar que esta reacción es de suma importancia, ya que permite el acceso a productos de alto valor como fármacos, y es un importante punto de partida para muchas reacciones cascada.⁵ Por este motivo, en el presente trabajo nos dimos a la tarea de preparar nuevos LIQs de imidazolio incorporando (S)-prolinamina para aplicarlos a la reacción de Michael asimétrica.

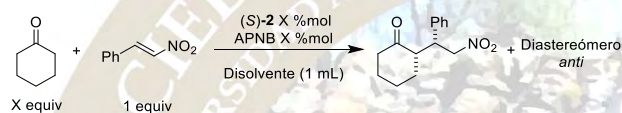
Resultados y discusión

Inicialmente se llevó a cabo la síntesis de tres nuevos LIQs de imidazolio con (S)-prolinamina, (S)-1, (S)-2 y (S)-3, de acuerdo a la ruta sintética mostrada en el Esquema 1.

Los LIQs (S)-1, (S)-2 y (S)-3 se probaron en la reacción Michael modelo entre ciclohexanona y α -nitroestireno y en presencia de ácido *p*-nitrobenzoico (APNB) como aditivo, encontrándose que tanto (S)-2 como (S)-3 dieron resultados similares: 92% de rendimiento, 90:10 de relación diastereomérica (rd) y 89:11 de relación enantiomérica (re). Debido a que el anión Tf_2N^- de (S)-3 es más costoso, el $^-\text{PF}_6$ de (S)-2, se usó como catalizador “estrella”. Hecho esto, se procedió a encontrar las condiciones óptimas variando disolvente, cantidad de catalizador y de ciclohexanona (Tabla 1). Con base en este screening, se halló que las mejores condiciones fueron: sin disolvente, 10 %mol de catalizador y ácido *p*-nitrobenzoico y 6 equivalentes de ciclohexanona (Tabla 1, entrada 6).



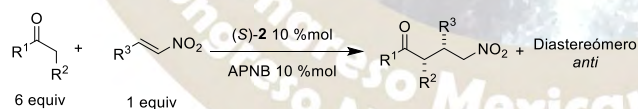
Esquema 1. Ruta sintética de los LIQs utilizados



Entrada	Disolvente	APNB % mol	Cat. % mol	Equiv. Cetona	Rend.	rd (syn/anti)	re (syn)
1	H ₂ O	10%	10%	10	60%	85:15	84:16
2	Tolueno	10%	10%	10	75%	90:10	85:15
3	BMIImPF ₆	10%	10%	10	60%	90:10	90:10
4	Neat	5%	5%	10	75%	91:9	89:11
5	Neat	15%	15%	10	88%	88:12	87:13
6	Neat	10%	10%	6	92%	90:10	90:10
7	Neat	10%	10%	2	76%	89:11	90:10

Tabla 1. Búsqueda de condiciones óptimas para la reacción de Michael

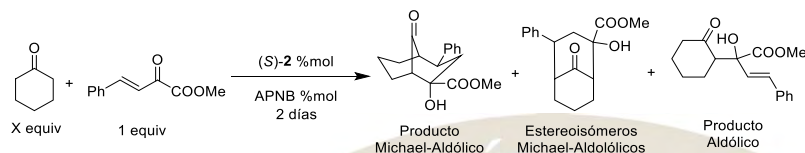
Luego de encontrar las condiciones de reacción más adecuadas, se procedió a evaluar la eficiencia del LIQ (S)-2 en diferentes sustratos, resultados que se muestran en la Tabla 2.



Entrada	R ¹	R ²	R ³	Rend.	rd (syn/anti)	re (syn)
1	-(CH ₂) ₄ -		2-Cl-Ph	97%	93:7	94:6
2	-(CH ₂) ₄ -		2-MeO-Ph	99%	93:7	92:8
3	-(CH ₂) ₄ -		2-Br-Ph	99%	93:7	88:12
4	-(CH ₂) ₄ -		4-F-Ph	94%	85:15	95:5
5	-(CH ₂) ₄ -		4-MeO-Ph	92%	91:9	84:16
6	-(CH ₂) ₄ -		4-Cl-Ph	96%	91:9	90:10
7	-(CH ₂) ₄ -		4-BnO-Ph	85%	88:12	65:35
8	-(CH ₂) ₄ -		4-Me-Ph	95%	89:11	84:16
9	-(CH ₂) ₂ C[O(CH ₂) ₂ O]CH ₂ -		Ph	85%	88:12	90:10
10	Me	H	Ph	99%	-	55:45

Tabla 2. Alcance de la Reacción de Michael catalizada por (S)-2 en diferentes sustratos

Una vez obtenidos estos resultados, en su mayoría satisfactorios, se decidió probar la eficiencia del LIQ (S)-2 en la reacción cascada Michael-Aldólica que conduce a la formación de una molécula bicíclica con 4 estereocentros a partir de ciclohexanona y bencilidenpiruvato. Se hizo un pequeño screening de condiciones y se halló que las mismas condiciones que funcionaron para la reacción modelo también fueron óptimas para la reacción cascada (Tabla 3, entrada 1)



Entrada	%mol de (S)-2 y APNB	equiv. cetona	Rend	re
1	10%	6	50%	91:9
2	20%	6	52%	89:11
3	20%	10	50%	88:12

Tabla 3. Búsqueda de condiciones óptimas para la reacción Michael-Aldólica

El producto se obtiene con un rendimiento del 50% y una re de 91:9; sin embargo, se obtiene como subproductos 14% de otros estereoisómeros y 16% de producto aldólico. Cabe destacar que se evaluó el reciclaje del catalizador, tanto en la reacción cascada como en la modelo, y se encontró que en ambas reacciones el rendimiento decaía drásticamente en cada reutilización, debido posiblemente a la pérdida de catalizador en cada ciclo de reciclaje. En contraste, cabe destacar que la selectividad de las reacciones pudo mantenerse hasta el tercer ciclo de reciclaje.

Conclusiones

Se sintetizaron y probaron tres nuevos LIQs de imidazolio (S)-1, (S)-2 y (S)-3 en la reacción de Michael asimétrica entre ciclohexanona y varios α -nitroestirenos sustituidos, obteniendo rendimientos y selectividades de moderadas a excelentes. Por otro lado, por primera vez se usó un LIQ como un organocatalizador reciclable en la reacción cascada Michel-Aldólica asimétrica con buenas selectividades y rendimientos moderados. Además, se evaluó la reutilización del catalizador en ambas reacciones, encontrando que no hubo pérdida de estereoselectividad.

Bibliografía

- Para aplicaciones recientes de líquidos iónicos derivados de imidazolio en diversas transformaciones orgánicas, revisar: (a) Kumar, S.; Dixit, S. K.; Awasthi, S. K. *Tetrahedron Lett.* **2014**, *55*, 3802. (b) Kühl, T.; Chen, M.; Teichmann, K.; Stark, A.; Imhof, D. *Tetrahedron Lett.* **2014**, *55*, 3658. (c) Ren, Y.-M.; Shao, J.-J.; Wu, Z.-C.; Yang, R.-C.; Zhang, Z.; Tao, T.-X. *Synth. Commun.* **2014**, *44*, 2529. (d) Majumdar, S.; De, J.; Pal, A.; Ghosh, I.; Nath, R. K.; Chowdhury, S.; Roy, D.; Maiti, D. K. *RSC Adv.* **2015**, *5*, 24681. (e) Majumdar, S.; De, J.; Chakraborty, A.; Roy, D.; Maiti, D. K. *RSC Adv.* **2015**, *5*, 3200.
- Para ejemplos actuales en organocatálisis asimétrica, ver: (a) MacMillan, D. W. C. *Nature*, **2008**, *455*, 304. (b) List, B. *Chem. Commun.*, **2006**, 819. (c) Dalko, P. I.; Moisan, L. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2004**, *43*,

5138. (d) Alemán, J.; Cabrera, S. *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 774. (e) Bertelsen S.; Jørgensen, K. A. *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 2178.

3. Para aplicaciones recientes de líquidos iónicos quirales en organocatálisis, revisar: (a) Yong, F.-F.; Teo, Y.-C. *Synth. Commun.* **2011**, *41*, 1293. (b) Shen, Z.-L.; Goh, K. K. K.; Wong, C. H. A.; Loo, W.-Y.; Yang, Y.-S.; Lu, J.; Loh, T.-P. *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 5856. (c) Kucherenko, A. S.; Gerasimchuk, V. V.; Lisnyak, V. G.; Nelyubina, Y. V.; Zlotin, S. G. *Eur. J. Org. Chem.* **2015**, 5649. (d) Lisnyak, V. G.; Kucherenko, A. S.; Valeev, E. F.; Zlotin, S. G. *J. Org. Chem.* **2015**, *80*, 9570.

4. Para ejemplos recientes en el uso de líquidos iónicos quirales derivados de (S)-Prolina en la adición de Michael, ver: (a) Ni, B.; Zhang, Q.; Dhungana, K.; Headley, A. D. *Org. Lett.* **2009**, *11*, 1037. (b) Maltsev, O. V.; Kucherenko, A. S.; Zlotin, S. G. *Eur. J. Org. Chem.* **2009**, 5134. (c) Li, J.; Liu, L. *Synth. Commun.* **2013**, *43*, 476. (d) Ghosh, S. K.; Qiao, Y.; Ni, B.; Headley, A. D. *Org. Biomol. Chem.* **2013**, *11*, 1801.

5. Para ejemplos destacados de reacciones cascadas que inician con una adición de Michael, revisar: (a) Raja, A.; Hong, B.-H.; Lee, G.-H. *Org. Lett.* **2014**, *16*, 5756. (b) Tsakos, M.; Elsegood, M. R. J.; Kokotos, C. G. *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 2219. (c) Li, X.; Wang, S.; Li, T.; Li, J.; Li, H.; Wang, W. *Org. Lett.* **2013**, *15*, 5634. (d) Goudedranche, S.; Raimondi, W.; Bugaut, X.; Constantieux, T.; Bonne, D.; Rodriguez, J. *Synthesis.* **2013**, *45*, 1909.



REDUCCIÓN DE ALQUINOS α,β -INSATURADOS MEDIADA POR FOSFINAS Y CATALIZADORES DE AG(I) Y AU(I)

Ilse Biridiana Ruiz Sánchez¹, Susana Porcel García²

¹ilsebruizs@gmail.com, ²sporcel@unam.mx

RESUMEN

Alquinos α,β -insaturados son reducidos de manera eficiente a alquenos en presencia de fosfinas, empleando agua como fuente de hidrógeno. La reacción es catalizada por sales de Ag(I) y complejos de Au(I), y permite el control de la estereoselectividad del alqueno mediante la selección del tipo de fosfina.

INTRODUCCIÓN

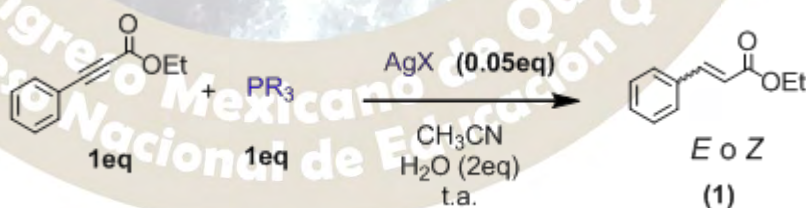
Una gran variedad de moléculas biológicamente activas incorporan dobles enlaces C-C con configuraciones *E* o *Z* definidas, como los β -carotenos, pesticidas, hormonas, fragancias, etcétera.¹ Debido a su importancia, existen diversas metodologías que permiten la obtención estereoselectiva de alquenos. Entre ellas, la reducción de alquinos, mediante el uso de metales de transición como catalizadores homogéneos y heterogéneos,² que ha tomado enorme relevancia en las últimas décadas.³ Algunas de estas metodologías, en lugar de emplear hidrógeno molecular como fuente de hidrógeno emplean agentes de transferencia de hidrógeno.⁴

Por otro lado, en la literatura se ha reportado que fosfinas terciarias reaccionan con alquinos activados con grupos electroattractores, en presencia de agua obteniéndose el correspondiente alqueno vía un intermediario de vinilfosfonio,⁵ en rendimientos moderados y baja estereoselectividad.

Teniendo en cuenta estos antecedentes, en nuestro grupo de trabajo nos propusimos estudiar si la reducción de alquinos mediada con fosfinas podía acelerarse en presencia de sales de Ag(I) y complejos de Au(I), dada la gran actividad que presentan ambos metales, en reacciones de adición de nucleófilos sobre alquinos.

DISCUSIÓN Y RESULTADOS

En primer lugar estudiamos la reacción de reducción del 3-fenilpropiolato de etilo con agua (2 equiv.) empleando acetonitrilo como disolvente, en presencia de distintas sales de plata y fosfinas (Tabla 1).



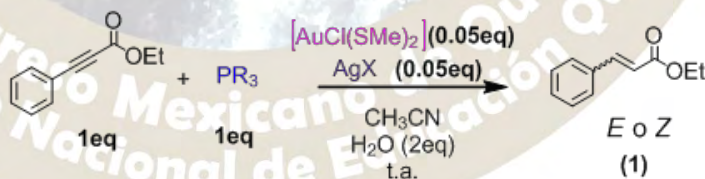
Entrada	AgX	PR ₃	Rendimiento (%)	(<i>E</i> : <i>Z</i>)
1	-	P(<i>n</i> Bu) ₃	87	83:17
2	Ag ₂ CO ₃	P(<i>n</i> Bu) ₃	98	>99 (<i>E</i>)
3	AgOAc	P(<i>n</i> Bu) ₃	92	>99 (<i>E</i>)
4	AgBF ₄	P(<i>n</i> Bu) ₃	99	>99 (<i>E</i>)
5	AgOTf	P(<i>n</i> Bu) ₃	98	>99 (<i>E</i>)
6	AgSbF ₆	P(<i>n</i> Bu) ₃	68	>99 (<i>E</i>)

7	-	PPh ₃	<5	<5 (Z)
8	Ag ₂ CO ₃	PPh ₃	80	05:95
9	AgOAc	PPh ₃	82	>99 (Z)
10	AgBF ₄	PPh ₃	58	02:98
11	AgOTf	PPh ₃	99	01:99
12	AgSbF ₆	PPh ₃	78	01:99
13	-	P(Me) ₃	85	17:83
14	Ag ₂ CO ₃	P(Me) ₃	80	33:67
15	AgOAc	P(Me) ₃	63	17:83
16	AgBF ₄	P(Me) ₃	69	17:83
17	AgOTf	P(Me) ₃	55	23:77
18	AgSbF ₆	P(Me) ₃	30	34:66

Tabla 1. Estudio de la reacción de reducción de alquinos a alquenos en presencia de fosfinas y sales de plata.

Como puede observarse en la Tabla 1, la estereoselectividad depende fundamentalmente del tipo de fosfina empleada. Aquellas reacciones llevadas a cabo con P(*n*Bu)₃ dan preferentemente el isómero *trans* (entradas 1-6), mientras que si se emplea PPh₃ se obtiene preferentemente el isómero *cis* (entradas 7-12), y con PMe₃ se obtiene mayoritariamente el isómero *cis* aunque en menor selectividad (entradas 13-18). No obstante, la adición de una sal de Ag(I) afecta la estereoselectividad de la reacción cuando la reacción es mediada por P(*n*Bu)₃ o PPh₃. Así, empleando cualquiera de las sales de Ag(I) se observa la formación exclusiva del isómero *trans* en presencia del P(*n*Bu)₃ (entradas 2-6), y la formación exclusiva del isómero *cis* cuando se emplea AgOAc en presencia de PPh₃ (entrada 9). Adicionalmente, la incorporación de una sal de Ag(I) acelera la velocidad de la reducción de manera notable cuando la reacción es mediada por PPh₃. Comparativamente, en ausencia de Ag(I) tras 72 h de reacción **1** se obtiene en un rendimiento inferior al 5% (entrada 7), mientras que en presencia de las sales de Ag(I), tras 72 h de reacción **1** se obtiene con rendimientos que van del 58% con AgBF₄ (entrada 10) al 99% con AgOTf (entrada 11). Por el contrario los tiempos de reacción con P(*n*Bu)₃ y PMe₃ se mantuvieron en 1 h y 30 min respectivamente, independientemente de si la reacción se llevó o no a cabo en presencia de sales de Ag(I) (entradas 1-6 y 13-18, respectivamente).

Puesto que el efecto de la Ag(I) sobre la velocidad de la reacción sólo era apreciable en el caso de la PPh₃, decidimos estudiar si complejos de Au(I) podrían acelerar la reacción con el resto de fosfinas y analizar si este metal también producía un incremento de la estereoselectividad de la reacción (Tabla 2).



Entrada	P(R) ₃	Rendimiento (%)	(E:Z)	Tiempo
1	P(<i>n</i> Bu) ₃	81	>99 (E)	15 min
2	PMe ₃	67	23:77	10 min
3	PPh ₃	90	>99 (Z)	6 h

Esquema 2. Estudio de la reacción de reducción de alquinos a alquenos en presencia de fosfinas y [AuCl(SMe₂)].

Acorde con lo esperado, el complejo $[\text{AuCl}(\text{SMe}_2)]$ resultó ser mucho más activo reduciendo los tiempos de reacción de manera notable. Las reacciones mediadas por $\text{P}(\text{nBu})_3$ y PMe_3 se completaron en tan sólo 15 y 10 min respectivamente (entradas 1 y 2), y la mediada por PPh_3 se completó en 6 h (entrada 3). Con respecto a la estereoselectividad, al igual que en el caso de las sales de $\text{Ag}(\text{I})$, el complejo $[\text{AuCl}(\text{SMe}_2)]$ permite la obtención estereoselectiva del isómero *trans* con $\text{P}(\text{nBu})_3$ (entrada 1), o del *cis* con PPh_3 (entrada 3). Sin embargo, en presencia de PMe_3 los valores de estereoselectividad se mantienen aproximadamente del mismo orden que en ausencia del complejo de $\text{Au}(\text{I})$ (Tabla 2 entrada 18 vs Tabla 1 entrada 2).

De acuerdo a lo observado en nuestro estudio, a los reportes sobre reacciones mediadas por fosfinas,⁵ y sobre activación de alquinos con oro⁶ y plata,⁷ proponemos que la reacción comienza vía coordinación del metal al alquino. Una vez coordinado la fosfina ataca a este alquino activado, formándose una sal de vinilfosfonio que en presencia de agua permite la liberación de óxido de fosfina, obteniéndose así el alqueno.

Actualmente nos encontramos trabajando en la síntesis de diversos sustratos para estudiar el alcance de la reacción. Asimismo, se están realizando algunos estudios de resonancia magnética nuclear, que nos ayuden a comprender cómo se produce el cambio en la estereoselectividad de la reacción.

METODOLOGÍA

Los reactivos comerciales marca Sigma-Aldrich fueron utilizados sin previa purificación. Los disolventes se secaron y purificaron conforme a los procedimientos descritos en la literatura.

Procedimiento general para llevar a cabo la reacción de reducción: bajo atmósfera de nitrógeno, en un schlenk de 10 mL provisto con una barra magnética, se disuelve la correspondiente sal de plata AgX (0.05 equiv.) en acetonitrilo anhidro. En el caso de las reacciones mediadas por $\text{Au}(\text{I})$, posteriormente se adiciona $[\text{AuCl}(\text{SMe}_2)]$ (0.05 equiv.), observándose un precipitado blanco (AgCl). Finalmente se agrega agua (2 equiv) seguida del 3-fenilpropiolato de etilo (1 equiv) y la fosfina correspondiente (1 equiv).

CONCLUSIONES

Se puede llevar a cabo la reducción de alquinos α,β -insaturados mediada por fosfinas, estereoselectivamente en presencia de sales de $\text{Ag}(\text{I})$ y complejos de $\text{Au}(\text{I})$. De manera notable el método desarrollado permite la obtención selectiva tanto de alquenos *E* como de alquenos *Z* mediante la selección del tipo de fosfina empleado. Comparativamente, el $\text{Au}(\text{I})$ produce una mayor aceleración de la velocidad de la reacción que la $\text{Ag}(\text{I})$.

BIBLIOGRAFÍA

¹ Lehninger, A. L.; Nelson, D. L.; Cox, M. M. *Lehninger Principles of Biochemistry*, 4th ed.; Freeman, H.W. New York City, 2005.

² Lu, X.; Zhang, C.; Xu, Z. *Acc. Chem. Res.* **2001**, *34*, 535.

³ Oger, C.; Balas, L.; Durand, T.; Galano, J.-M. *Chem. Rev.* **2013**, *113*, 1313.

⁴ Musa S, Ghosh A, Vaccaro L, Ackermann L, Gelman D. *Adv. Synth. Catal.* **2015**, *357*, 2351; Whittaker A.M, Lalic G. *Org. Lett.*, **2013**, *15*, 1112; Richmond E, Moran J., *J. Org. Chem.* **2015**, *80*, 6922.

⁵ Xu, S.; He, Z. *RSC Adv.* **2013**, *3*, 16885.

⁶ A. S. K. Hasmi, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 5232.

⁷ G. Fang, X. Bi, *Chem. Soc. Rev.* **2015**, *44*, 8124.

SÍNTESIS ESTERESELECTIVA DE 6-PENTIL-2H-PIRAN-2-ONAS QUIRALES: PRIMERA SÍNTESIS ENANTIOPURA DE METABOLITOS DE *TRICHODERMA SPP.*

José Alvano Pérez Bautista, Rosa Luisa Meza León, Silvano Cruz Gregorio, Verónica Vázquez Valdivia, Leticia Quintero, Fernando Sartillo Piscil.

Benemérita Universidad Autónoma de Puebla (BUAP), Facultad de Ciencias Químicas, 14 Sur, Esq. San Claudio, San Manuel, 72570, Puebla, Mexico

rsjp2013@gmail.com

En años recientes se ha incrementado el interés de estudio de algunos metabolitos aislados de la especie *Trichoderma spp* debido a su elevada actividad fitotóxica. En este trabajo comunicamos la primer síntesis estereoselectiva de 4 metabolitos secundarios de la especie *Trichoderma spp* a partir de 7,3-LXF. Esto permitió corroborar la configuración absoluta de dos de ellos y proponer la configuración absoluta de los otros dos

Uno de los metabolitos más activos es el 6-pentil-2H-piran-2-ona (6PP).^{xxix} Otros metabolitos secundarios, como los mostrados en la Figura 1 (1-4), se han biosintetizado a partir de 6PP para estudiar el modo de acción de estos agentes de biocontrol.^{xxx}

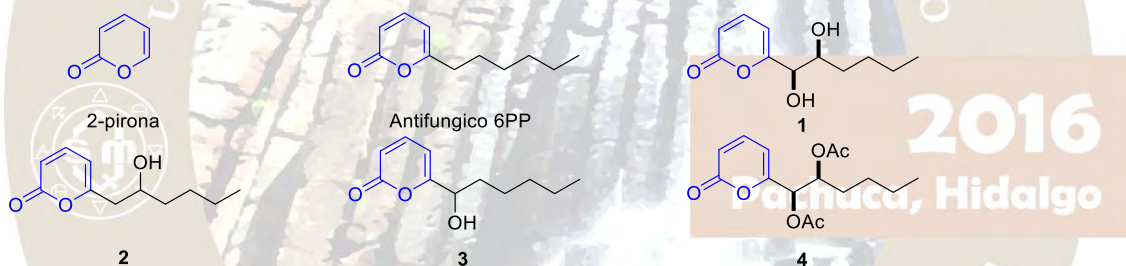


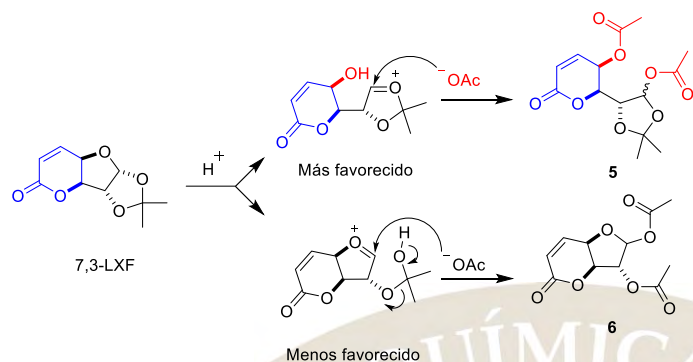
Figura 1. Productos naturales que contienen la 2-pirona como parte de su estructura química.

A pesar de la importancia biológica de estos metabolitos, no existen reportes de la síntesis estereoselectiva de estos compuestos; solo se encuentra reportada una síntesis racémica de **1** y **2** a partir de 6PP donde la configuración absoluta fue determinada únicamente mediante estudios de RMN de sus respectivos derivados de ésteres de Mosher.^{xxxii} Por otra parte los metabolitos **2** y **3** obtenidos por biotransformación a partir de 6PP no tienen asignada una configuración absoluta y su rotación óptica tampoco ha sido reportada. Por ello es importante desarrollar de una ruta sintética estereoselectiva para la construcción de estos metabolitos de forma enantiopura.

En este trabajo comunicamos el uso del “*Chiron Approach*” empleando la 7,3-lactona- α -D-xylofuranosa (7,3-LXF)^{xxxiii} como un *chiron* versátil para la construcción del núcleo estructural 2H-piran-2-ona y como fuente de quiralidad de la cadena *n*-pentil en **1-4**.

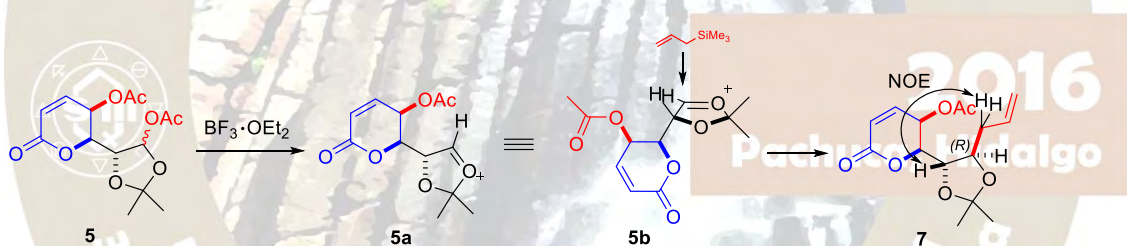
Nuestro trabajo inició con la obtención del compuesto diacetilado **5** siguiendo un protocolo establecido en nuestro laboratorio de hidrólisis selectiva y acetilación del anillo de la furanosa de 7,3-LXF en la posición anomérica, utilizando anhídrido acético en medio ácido.^{xxxiii} La selectividad de esta reacción de hidrólisis-

acetilación se puede atribuir a la liberación de la tensión angular inherente al sistema bicíclico y al carácter básico del átomo de oxígeno del furano (Esquema 1).



Esquema 1. Apertura selectiva del furano en medio ácido.

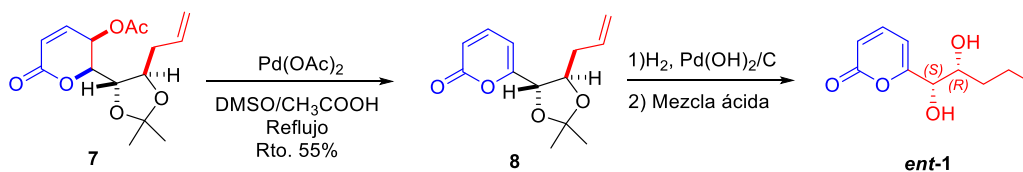
La síntesis del diacetilo **5** representó un logro muy importante debido a que estructuralmente es una δ -lactona α,β -insaturada funcionalizada con un grupo acetiloxi en posición C5. Con el compuesto **5** en nuestras manos procedimos a introducir de forma estereoselectiva el grupo funcional alilo para alargar la cadena de **5** y así construir un nuevo centro quiral con una configuración absoluta orientada a la síntesis enantiopura de **1-4** (Esquema 2).



Esquema 2. Alilación estereoselectiva de **5**.

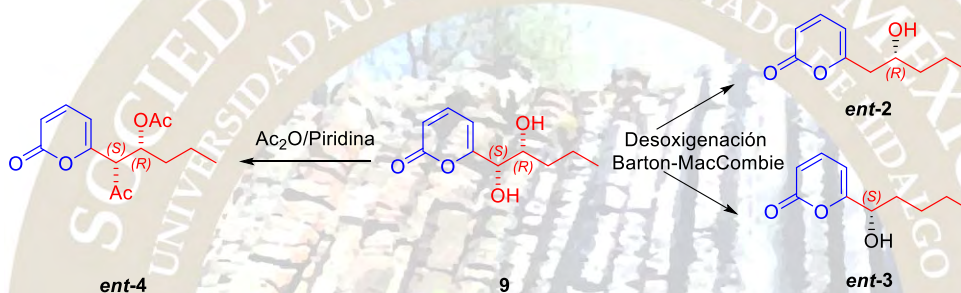
Para realizar la alilación de **5**, lo tratamos con alil trimetilsilano y $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ y se obtuvo el producto **7** en 80% de rendimiento. Este resultado fue muy interesante ya que pudimos observar en el espectro de RMN de ^1H del crudo de reacción una diastereoselectividad absoluta. La estereoselectividad de esta reacción se atribuye a la rigidez conformacional de la molécula de partida al llevarse a cabo la inserción nucleofílica sobre la cara menos impedida del ión oxocarbenio **5b**.

Una vez que tuvimos completamente caracterizado el producto de alilación **7**, el siguiente paso fue la construcción del fragmento 2H-piran-2-ona, mediante una β -eliminación mediada con $\text{Pd}(\text{AcO})_2$. Después de aislar el derivado de 2-pirona **8** realizamos un proceso de hidrogenación empleando $\text{Pd}(\text{OH})_2/\text{C}$ como catalizador, seguido de una desprotección del dioxolano empleando una mezcla de $\text{CH}_3\text{COOH}:\text{H}_2\text{SO}_4:\text{H}_2\text{O}$ para obtener el enantiómero de **1** (Esquema 3).



Esquema 3. Construcción del fragmento 2H-piran-2-ona a partir de 7.

El *ent-1* se sometió a un procedimiento de diacetilación para obtener *ent-4*. Para la obtención de **2** y **3** de forma enantiopura se realizaron procesos de monodesoxigenación sobre la cadena quiral *n*-pentil de *ent-1* empleando condiciones clásicas de desoxigenación radicalaria de Barton-McCombie. Conociendo la configuración absoluta de los carbonos asimétricos C4 y C5 en *ent-1* asignamos una configuración absoluta para *ent-2* y *ent-3* (ver el esquema 4). Esta nueva información podría permitir establecer la configuración absoluta de los metabolitos **2** y **3**.



Esquema 4. Síntesis enantiopura de *ent-2* y *ent-3*.

Conclusiones

Se logró desarrollar la primer síntesis estereoselectiva de 4 metabolitos secundarios de la especie *Trichoderma spp* a partir de 7,3-LXF. Esto permitió corroborar la configuración absoluta de dos de ellos y proponer la configuración absoluta de los otros dos.

Bibliografía.

- I. Claydon, N.; Allan, M.; Hanson, J. R.; Avent, A. G. Br. mycol. Soc. 1987, 88, 503.
- II. Cooney, J. M.; Lauren, D. R. J. Nat. Prod. 1999, 62, 681.
- III. Daoubi M.; Pinedo-Rivilla, C.; Rubio, M. B.; Hermosa, R.; Monte, E.; Aleu, J.; Collado, I. G. Tetrahedron 2009, 65, 4834.
- IV. Ramírez, E.; Sánchez, M.; Meza-León, R. L.; Quintero, L.; Sartillo-Piscil, F. Tetrahedron Lett. 2010, 51, 2178.
- V. Valdivia, V.; Henandez, A.; Rivera, A.; Sartillo, F.; Loukaci, A.; Fourrey, J. L.; Quintero, L. Tetrahedron Lett. 2005, 46, 6511.

SÍNTESIS Y ACTIVIDAD BIOLÓGICA DE LOS DERIVADOS DE DIHIDROSANGUINARINA
OBTENIDOS MEDIANTE REACCIONES DE ACOPLAMIENTO CRUZADO DESHIDROGENATIVO
CATALIZADAS CON CUBR

Adriana Romo-Pérez¹, María del Rayo Camacho-Corona¹, Luis D. Miranda Gutiérrez², Abraham García^{1*}

¹ División de Estudios de Posgrado, Universidad Autónoma de Nuevo León, Guerrero y Progreso, Col. Treviño, CP 64570, Monterrey N.L.

² Instituto de Química, Universidad Nacional Autónoma de México, Circuito Exterior S.N., Ciudad Universitaria, Coyoacán, CP 04510, México, D.F.

*edgar.garciazp@uanl.edu.mx

Los alcaloides benzo[c]fenantridínicos han adquirido gran relevancia por sus propiedades anticancerígenas y antibacterianas, siendo la sanguinarina y la dihidrosanguinarina algunos de los más destacados. A pesar de que sanguinarina posee mayor actividad anticancerígena que dihidrosanguinarina, este último no es hepatotóxico y por ello presenta mayor potencial para estudios posteriores. Asumiendo que las propiedades citotóxicas de la dihidrosanguinarina se podían modular mediante la funcionalización de su carbono *sp*³ intracíclico, en el presente proyecto de investigación se sintetizaron ocho derivados de dihidrosanguinarina mediante reacciones de acoplamiento cruzado deshidrogenativo con diversos nucleófilos, usando diferentes catalizadores, agentes oxidantes y disolventes. De acuerdo con los resultados observados, las mejores condiciones de reacción ocurrieron con CuBr como catalizador en presencia de aire y acetonitrilo, obteniéndose los ocho derivados en rendimientos moderados y buenos (33-77%). Adicionalmente, los derivados fueron evaluados en el ensayo de citotoxicidad de la sulforrodamina B, encontrándose que cinco derivados presentaron 100% de inhibición de crecimiento, a 50 μ M, frente a tres líneas celulares cancerosas (cáncer de próstata (PC-3), cáncer de mama (MCF-7) y adenocarcinoma de colon (HCT-15)). Considerando los resultados obtenidos, se desarrolló una metodología sintética eficiente para la funcionalización de alcaloides dihidrobenzo[c]fenantridínicos con una amplia variedad de nucleófilos y en un sólo paso de reacción, los cuales tengan buen potencial para el desarrollo de nuevos agentes anticancerígenos.

Introducción

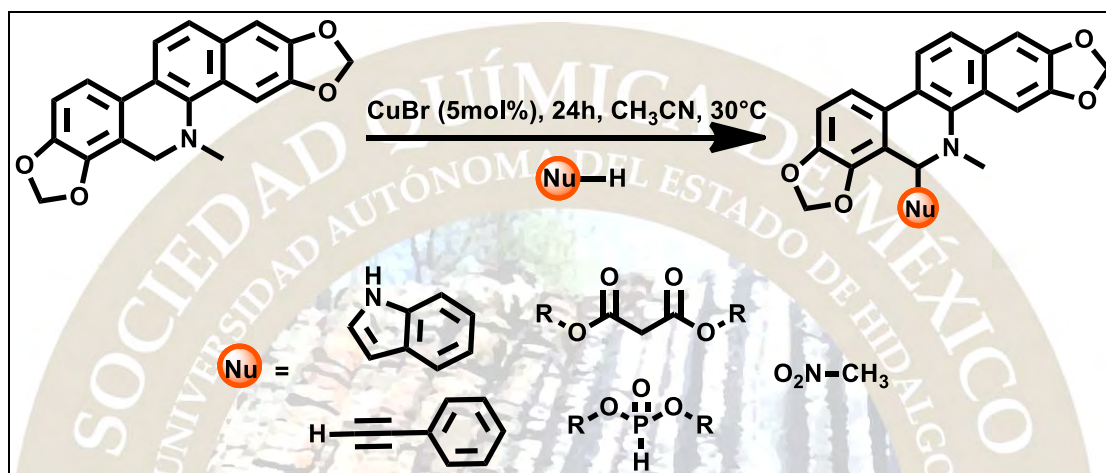
Los alcaloides benzo[c]fenantridínicos han adquirido gran relevancia por sus propiedades anticancerígenas y antibacterianas [1]. Entre ellos destaca la sanguinarina, un alcaloide en forma de ion benzofenantridinio que posee potente actividad anticancerígena y antileucémica, pero que no llegó a la fase de estudios clínicos porque exhibió hepatotoxicidad en ensayos *in vivo* [2]. En otros estudios se reportó que la dihidrosanguinarina, la forma reducida de la sanguinarina, no es hepatotóxica y posee menor actividad anticancerígena que su forma oxidada [3]. Aunado a estos estudios, recientemente se reportó que el análogo reducido, 6-acetonildihidroqueleritrina, posee significativa actividad citotóxica frente a dos tipos de líneas celulares de cáncer de colon humano mediante la inducción de apoptosis [4]. Dichos resultados permiten inferir que las propiedades citotóxicas se pueden modular en alcaloides carentes de grupo iminio y con sustituyentes contiguos al átomo de nitrógeno. Considerando lo antes expuesto, en el presente proyecto de investigación se propuso la semisíntesis de ocho derivados de dihidrosanguinarina mediante reacciones de acoplamiento cruzado deshidrogenativo con diversos nucleófilos y catalizadas con CuBr, aunado a la determinación de sus propiedades citotóxicas frente a tres líneas celulares cancerosas y una línea celular normal de humano.

Materiales y Métodos

La dihidrosanguinarina fue aislada y purificada a partir del extracto metanólico de las semillas de *Bocconia latisejala* mediante cristalización y cromatografía en columna a presión. Posteriormente, la dihidrosanguinarina fue sometida a reacciones de acoplamiento cruzado deshidrogenativo con diversos nucleófilos empleando diferentes catalizadores (CuBr, FeCl₂, I₂), agentes oxidantes (*t*BuOOH, H₂O₂, DDO)

y disolventes (THF, tolueno, CH₃CN, MeOH y *N,N*-dimetilformamida). Las condiciones óptimas de reacción son mostradas en el esquema 1.

Las estructuras químicas de los derivados de dihidrosanguinarina fueron confirmadas mediante resonancia magnética nuclear y espectrometría de masas. Posteriormente, las propiedades citotóxicas de los derivados fueron determinadas mediante el ensayo de la sulforrodamina B frente a tres líneas celulares de cánceres humanos (cáncer de próstata (PC-3), cáncer de mama (MCF-7) y adenocarcinoma de colon (HCT-15)) y frente a una línea de células normales (fibroblastos gingivales humanos (FGH)).

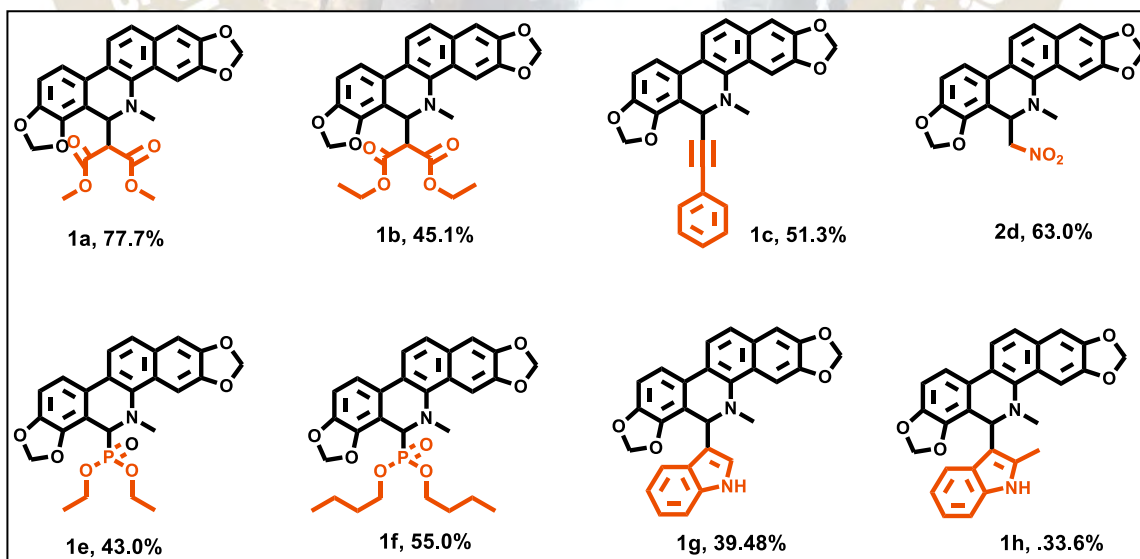


Esquema 1. Reacción de acoplamiento cruzado deshidrogenativo entre dihidrosanguinarina y nucleófilos

Resultados

Se obtuvieron 700 mg de dihidrosanguinarina a partir de las semillas de *Bocconia latifolia*. Se sintetizaron ocho derivados de dihidrosanguinarina en rendimientos que oscilan entre 33.6-77.7%.

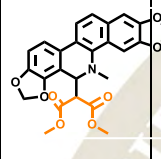
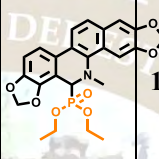
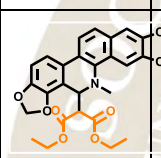
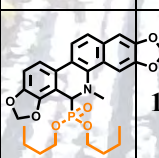
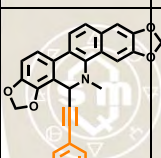
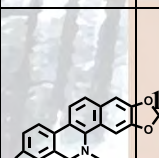
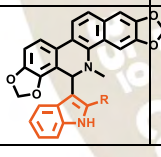
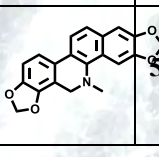
Figura 1. Derivados de dihidrosanguinarina



Por otro lado, se determinó la actividad citotóxica de los derivados de dihidrosanguinarina obtenidos en tres líneas de células de cáncer humano. Los resultados se muestran en la tabla 1, lo cual permite observar

que cinco de los compuestos semisintéticos presentaron 100% de inhibición del crecimiento a 50 μM . Sin embargo, los derivados de malonato y el derivado de nitrometano resultaron más tóxicos frente a los fibroblastos gingivales humanos al presentar un porcentaje de inhibición de crecimiento superior a 80. En los α -aminofosfonatos se observa que el número de carbonos presentes en la cadena tiene impacto en las propiedades tóxicas frente a los fibroblastos gingivales humanos; es decir, el compuesto de cadena corta resultó menos tóxico (22.57% de inhibición de crecimiento) que el de cadena más larga (90.77%).

Tabla 1. Porcentaje de inhibición de crecimiento a 50 μM

Derivado	PC-3	HCT-15	MCF-7	FGH	Derivado	PC-3	HCT-15	MCF-7	FGH
	100	100	75.8	93.1 \pm 2.2		100	100	100	22.57 \pm 2.7
	100	100	100	94.6 \pm 1.5		100	100	100	90.77 \pm 1.4
	17	26	8	26.6 \pm 3.8		100	100	100	80.81 \pm 2.0
	ND	ND	ND	ND		50.3	55.3	NC	19.11 \pm 4.5

Conclusiones

Se desarrolló una metodología sintética eficiente para la funcionalización de alcaloides dihidrobenzo[*c*]fenantridinicos con una amplia variedad de nucleófilos y en un sólo paso de reacción. Algunos de los derivados obtenidos tienen buen potencial para estudios posteriores en el desarrollo de nuevos agentes anticancerígenos.

Bibliografía

- [1] A. Jun Deng, H. lin Qin, Cytotoxic dihydrobenzophenanthridine alkaloids from the roots of *Macleaya microcarpa*, *Phytochemistry*. 71 (2010) 816–822.
- [2] E. Debiton, J.-C. Madelmont, J. Legault, C. Barthelemy, Sanguinarine-induced apoptosis is associated with an early and severe cellular glutathione depletion., *Cancer Chemother. Pharmacol.* 51 (2003) 474–82.
- [3] J. Ulrichová, Z. Dvořák, J. Vičar, J. Lata, J. Smržová, A. Šedo, V. Šimánek, Cytotoxicity of natural compounds in hepatocyte cell culture models: The case of quaternary benzo[*c*]phenanthridine alkaloids, *Toxicol. Lett.* 125 (2001) 125–132.
- [4] T.A. Mansoor, P.M. Borralho, X. Luo, S. Mulhovo, C.M.P. Rodrigues, M.-J.U. Ferreira, 6-Acetyldihydrochelerythrine Is a Potent Inducer of Apoptosis in HCT116 and SW620 Colon Cancer Cells, *J. Nat. Prod.* 77 (2014) 1825–1830.

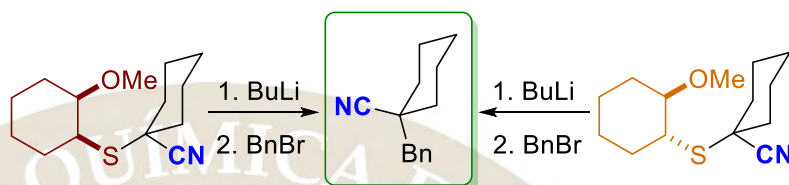
EARLY STUDIES ON A *CHIRAL* SYNTHETIC EQUIVALENT OF TRIANIONIC ACETONITRILE

Carolina Silva Cuevas, Jesús Armando Luján Montelongo*

Departamento 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

Two concise preparative routes were developed in order to prepare synthetic probes for a novel alkylsulfanylmethylcyanide exchange reaction.



Experimental surveys prove that the sulfur-exchange and alkylation sequence on substrates different than aromatics is possible, suggesting that a tailored *chiral* synthetic equivalent of trianionic acetonitrile is within reach.

The nitrile group is an important structural motif in functional materials, natural products and pharmaceutical molecules used for the treatment of a diverse range of conditions.^{1,2} As examples, anastrozole, vildagliptin and cilomilast (**Figure 1**) are widely prescribed and well-studied nitrile-containing pharmaceuticals.³ Also, nitriles play a key role as building blocks and precursors due to they may be transformed to other functional groups.

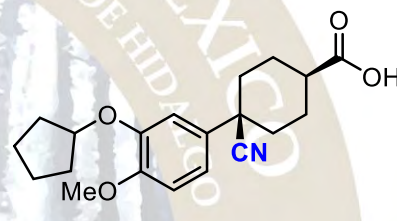
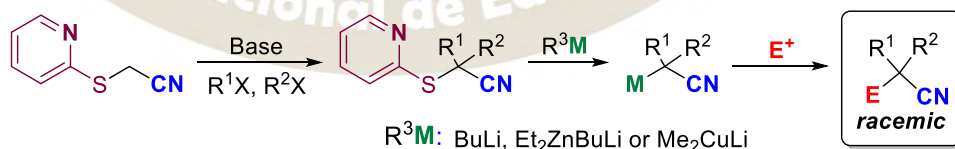


Figure 1. Cilomilast: an oral phosphodiesterase IV inhibitor.

Some methodologies for the preparation of nitrile compounds include functional group interconversion,⁴ nucleophilic displacements,⁵ transition-metal mediated hydrocyanations⁶ or metalation/electrophilic quench sequences.¹ The structural requirement for this strategy lies in the availability of *C-H* bonds located at the adjacent site of the cyanide group. Although there are many examples on this approach to increase molecular complexity in nitriles, the process is often intricate by lack of selectivity when monoalkylation is desired.⁷

In the last years, a sulfanyl-metal exchange in nitriles has caught attention since the method allows in most cases alkylations to proceed with outstanding selectivity. Fleming and Coldham,⁸ showed that the 2-pyridil scaffold is a suitable promoter of this exchange, leading to metalated nitriles that can be quenched with a good range of electrophiles (**Scheme 1**). Although the method features outstanding efficiency and versatility, unfortunately, is not enabled for the generation of asymmetric nitriles.



Scheme 1. Fleming's sulfur-metal exchange for the generation of racemic polysubstituted nitriles.

Here we present a first contribution for

the validation of an integrative protocol, aiming for the establishment of a genuine acetonitrile tri-anion *chiral* synthetic equivalent (Figure 2a). A first goal was to show that a non-aromatic scaffold with stereochemical identity was suitable to be alkylated and able to suffer attack from an organometallic reagent in the sulfur center to perform the exchange and alkylation. We designed and developed expeditious routes

(Scheme 3) to access *cis*-2-methoxycyclohexyl and *trans*-2-methoxycyclohexyl scaffolds (Figure 2b and 2c respectively).

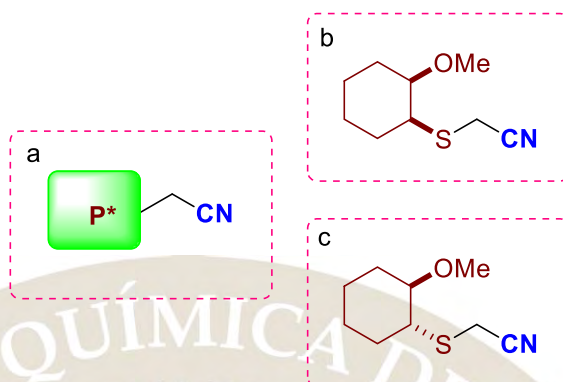
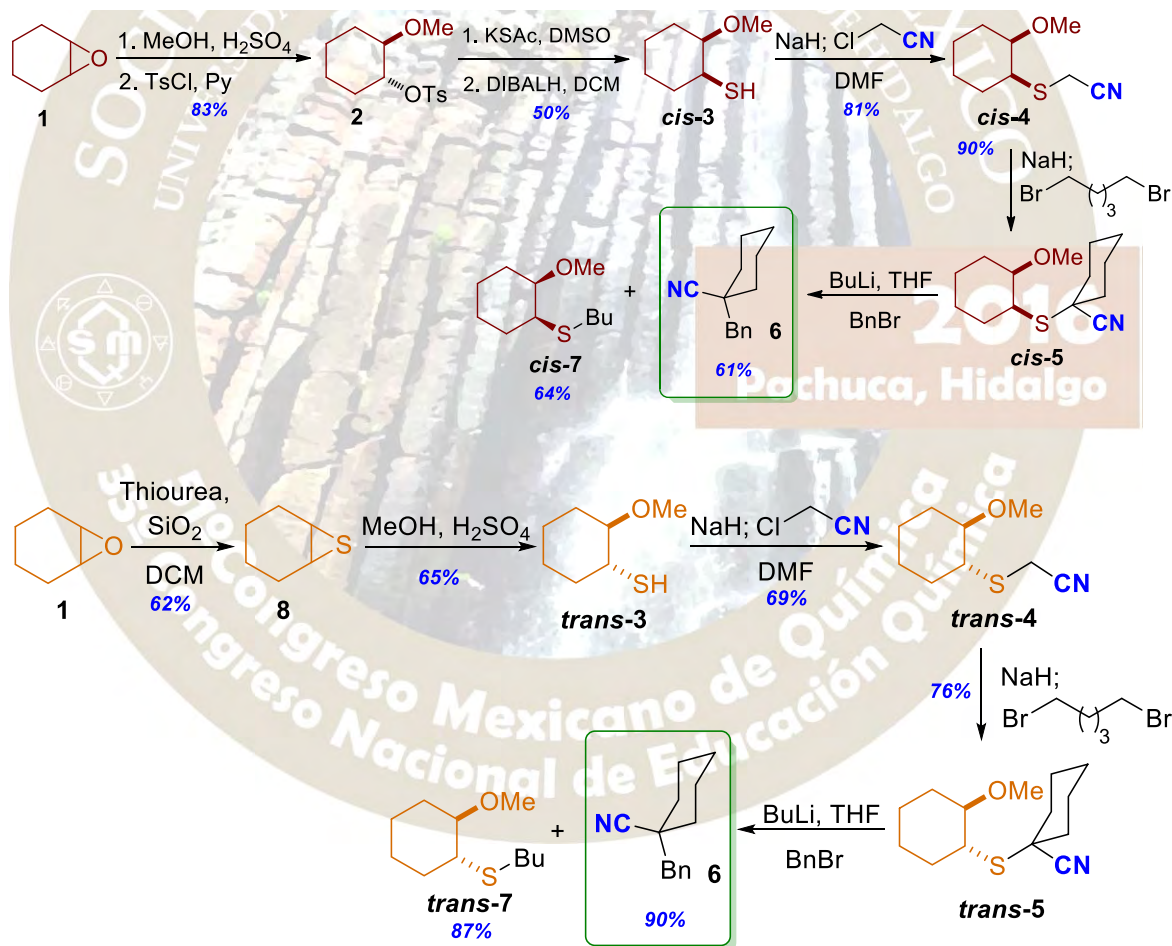


Figure 2. ^aA general chiral synthetic equivalent of trianionic acetonitrile. ^b*cis*-2-methoxycyclohexylsulfanyl acetonitrile ^c*trans*-2-methoxycyclohexylsulfanyl acetonitrile.



Scheme 3. Concise synthetic sequences for the preparation of quaternarized probes *cis*-5 and *trans*-5. Synthe^aA general chiral synthetic equivalent of trianionic acetonitrile. ^b*cis*-2-methoxycyclohexylsulfanyl acetonitrile ^c*trans*-2-methoxycyclohexylsulfanyl acetonitrile.

Once the □□□-dialkylated derivatives **5** were accessed, we attempted the sulfur exchange (**Scheme 3**). To our delight, we could recover the benzylated nitrile derivative **6**, with the thioether byproducts *cis*-**7** and *trans*-**7**.

This proved the exchange-alkylation sequence on quaternarized sulfanylmethyl nitriles was achievable on fully aliphatic substrates. Moreover, we could prove that the chelation effect of the -OMe effectively assist, by chelation, the direction of the alkylation at the □-position of the nitrile scaffold. Currently, we are evaluating the stereoselectivity of diverse mono and dialkylations of substrates **4** and also some derivatized from the *chiral pool*.

References

1. Barker, G.; Alshawish, M. R.; Skilbeck, M. C.; Coldham, I. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 7700–7703
2. Miller, J. S.; Manson, J. L. *Acc. Chem. Res.* **2001**, *34*, 563–570
3. Fleming F.; Yao, L. *J. Med. Chem.* **2010**, *22*, 7902–7917
4. a) Dai, Y.; Hartandi, K. *J. Med. Chem.* **2007**, *50*, 1584–1597, b) Czekelius, C.; Carreira, E. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 612–615, c) Gröger, H.; Metzner, R.; Okazaki, S.; Asano, Y. *Chem. Cat. Chem.* **2014**, *6*, 3105–3109
5. a) Rokade, B. V.; Prabhu, J. R. *J. Org. Chem.* **2012**, *77*, 5364–5370, b) Labroli, M. A.; et al. *Tetrahedron Lett.* **2016**, *57*, 2601–2603, c) Luján-Montelongo, J. A.; et al. *Heterocycles.* **2009**, *78* (8), 1955–1976
6. a) Falk, A.; et al. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 1576–1580, b) Yan, Q.; et al. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 10177–10181
7. Nath, D.; Fleming, F. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 11790–11793
8. Nath, D.; Skilbeck, M. C.; Coldham, I.; Fleming, F. *Org. Lett.* **2014**, *16*, 62–65

2016
Pachuca, Hidalgo

RECONOCIMIENTO MOLECULAR DE CARBOXILATOS QUIRALES POR ESCUARAMIDAS QUIRALES

Howard Yoav Díaz Salazar, Marcos Hernández Rodríguez.

Departamento de Química Orgánica, Instituto de Química, UNAM, Circuito Escolar, Ciudad Universitaria, 04510, Cd. Mx., México.

howard406@hotmail.com

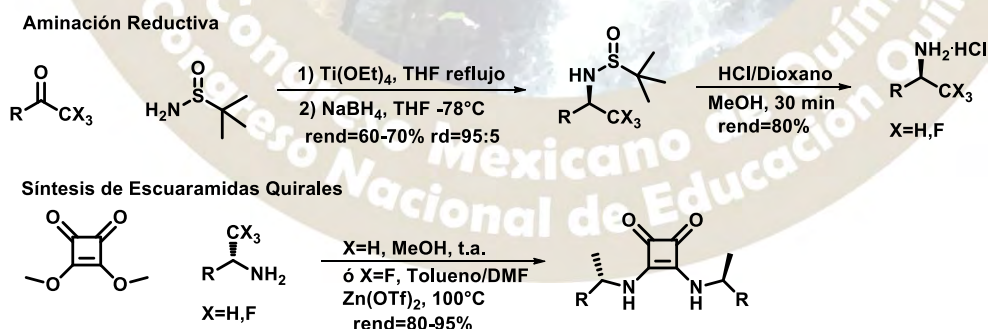
Se utilizaron escuaramidas quirales con simetría C_2 como receptores para reconocer enantiómeros de carboxilatos quirales. En el proceso de reconocimiento molecular, una mayor acidez de los NH de las escuaramidas confiere una mayor asociación y una mayor selectividad. Las interacciones secundarias, como el apilamiento π - π son importantes para aumentar la capacidad de enantiodiscriminación. El tamaño óptimo del grupo aromático en las escuaramidas, es naftilo (escuaramidas **2** y **6**), ya que presentan una mayor asociación y mayor selectividad.

Introducción

El reconocimiento de aniones es un proceso con aplicaciones directas en la detección y regulación de actividades biológicas.¹ Las escuaramidas juegan un papel importante en el reconocimiento de aniones² debido a su capacidad para donar enlaces de hidrógeno al anión y en organocatálisis³ a través de la activación de sustratos por enlaces de hidrógeno. Los enantiómeros de los aminoácidos y de algunos fármacos que tienen un ion carboxilato (a pH fisiológico) en su estructura pueden exhibir diferentes propiedades en los sistemas biológicos, por lo que se ha dedicado un esfuerzo importante al estudio del mecanismo de reconocimiento de enantiómeros. En este trabajo, se describen los estudios de enantiodiscriminación de carboxilatos quirales empleando escuaramidas quirales como receptores.

Metodología

Las aminas quirales utilizadas para la síntesis de las escuaramidas son comercialmente disponibles o pueden ser preparadas fácilmente por aminación reductiva⁴ empleando la sulfínamida de Ellman como auxiliar quiral. Las escuaramidas se obtuvieron por la reacción de la correspondiente amina quiral y dimetilescuarato (**Esquema 1**). Por otro lado, se sintetizó la tiourea **5** para comparar su capacidad de enantiodiscriminación con la escuaramida **4** análoga.



Esquema 1. Aminación reductiva y síntesis de escuaramidas quirales.

El estudio de reconocimiento molecular se realizó por titulación de ^1H RMN en $\text{DMSO}-d_6$ de las escuaramidas quirales (**Figura 2**) con los dos enantiómeros del mandelato de tetrabutilamonio. Los datos se procesaron con el programa BindFit disponible en <http://supramolecular.org> para calcular la constante de asociación. A modo de ejemplo, durante la titulación de la escuaramida **2** con (*R*)-Mandelato de tetrabutilamonio, el desplazamiento químico del NH se movió de 7.790 ppm a 9.881 ppm (**Figura 1**). Se

realizó modelado molecular para explicar las interacciones presentes en los aductos escuaramida/carboxilato; para ello se utilizó Gaussian 09 revisión D.01. al nivel de teoría M06-2x/6-31+G(d,p).

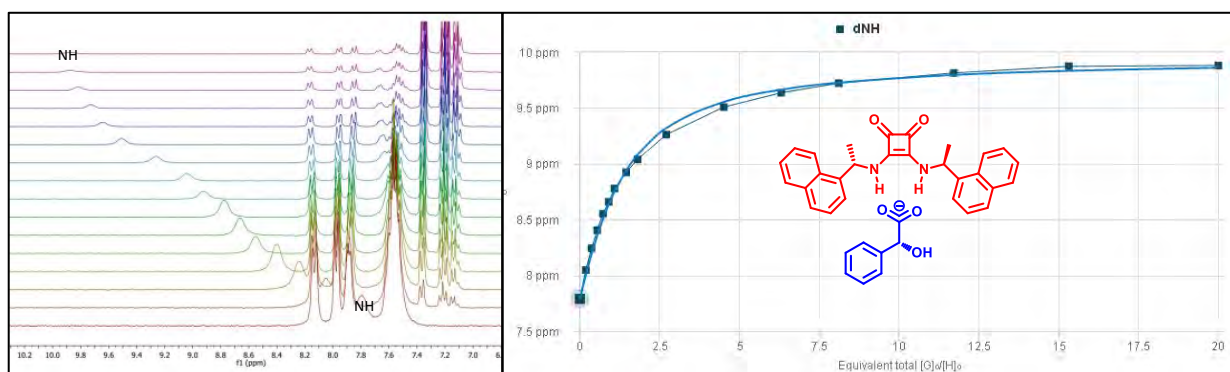


Figura 1. Titulación de escuaramida 2 con (*R*)-Mandelato de tetrabutilamonio.

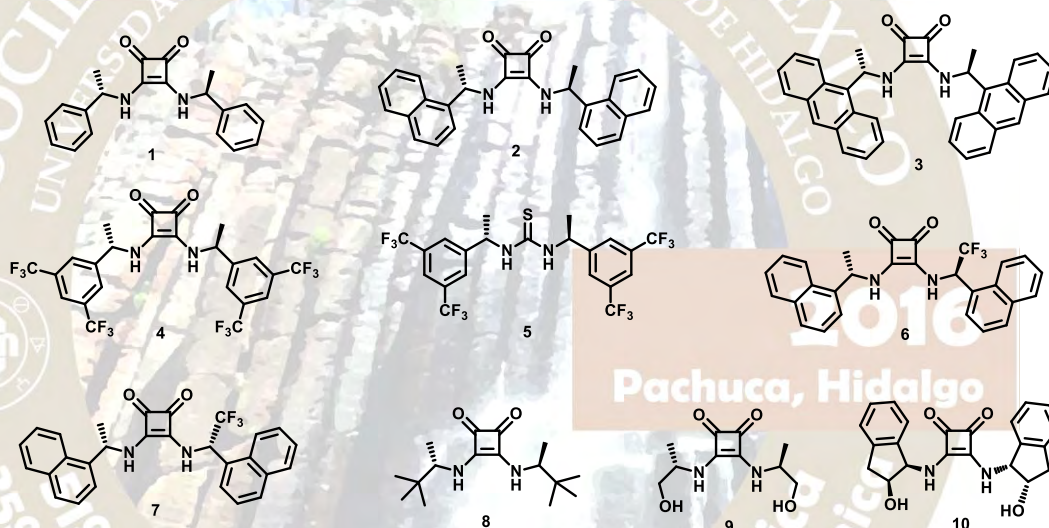


Figura 2. Escuaramidas quirales.

Discusión de Resultados

En la **Tabla 1** se encuentran las constantes de asociación experimentales de los aductos receptor/mandelato, la selectividad, que es una medida de la capacidad de los receptores para discriminar entre los enantiómeros del mandelato; y la energía relativa de asociación calculadas por métodos DFT (M06-2x/6-31+G(d,p)). Se hacen las siguientes observaciones para la **Tabla 1**: (1) las constantes de asociación son moderadas debido al disolvente (DMSO-*d*₆, disolvente aprótico polar) empleado para el estudio, de todas maneras son en promedio 5 veces mayores que las tioureas análogas, lo cual muestra una mayor capacidad para donar puentes de hidrógeno; (2) las escuaramidas **1**, **3**, **7**, **9** y **10** reconocen (*S*)-Mandelato, mientras que los receptores **2**, **4**, **5**, **6**, y **8** reconocen el enantiómero opuesto; (3) el tamaño óptimo del grupo aromático es naftilo; (4) la acidez del NH tiene un impacto directo sobre la fuerza de enlace de hidrógeno⁵, la asociación en la escuaramida **4** es mayor que con la tiourea **5** análoga, debido a que las escuaramidas son más ácidas que la tioureas; (5) una mayor asociación implica un mayor reconocimiento por uno de los enantiómeros del mandelato, como se ejemplifica por las escuaramidas **2** y **6** con propiedades estéricas casi idénticas pero la escuaramida **6** presenta una mayor enantiodiscriminación; (6) es importante que los receptores tengan un eje de simetría *C*₂ para que su capacidad de enantiodiscriminación sea mayor, la escuaramida pseudo-meso **7** tiene una menor selectividad (1.32) sobre los enantiómeros del mandelato que la escuaramida pseudo-*C*₂

análoga **6** (1.64); (7) las interacciones secundarias son fundamentales para incrementar la fuerza de asociación, por ejemplo, la escuaramida **4** tiene una constante de asociación mayor que la escuaramida **1**, debido a que el CH-orto altamente polar del grupo 3,5-bis(trifluorometil)fenil participa formando enlaces de hidrógeno adicionales en el aducto escuaramida/mandelato, sin embargo la capacidad de enantiodiscriminación se mantiene constante en ambos casos (1.07).

Tabla 1. Constantes y energías relativas de asociación entre las escuaramidas quirales y las sales de mandelato.

Receptor	K _{asociación}		S ^a	E _{relativa de asociación} , kcal/mol		E _{enantiodiscriminación} kcal/mol
	(R)-Mand	(S)-Mand		(R)-Mand	(S)-Mand	
1	94	101	1.07	-2.8	-3.4	0.6
2	118	96	1.23	---	---	---
3	22	23	1.05	-5.5	-6.6	1.1
4	387	361	1.07	-13.7	-13.9	0.2
5	93	63	1.48	-10.8	-8.3	2.5
6	198	121	1.64	---	---	---
7	152	201	1.32	---	---	---
8	49	36	1.36	-1.3	0.000	1.3
9	14	61	4.36	---	---	---
10	5	17	3.40	---	---	---

^aFactor de Selectividad k_S/k_R para las escuaramidas **1, 3, 7, 9** y **10**; y el inverso para los receptores **2, 4, 5, 6** y **8**.

De acuerdo al modelado molecular, los dos enlaces de hidrógeno entre la escuaramida y el carboxilato son lineales, limitando a la escuaramida, el carboxilato y los carbonos vecinos a estos grupos funcionales a estar prácticamente en el mismo plano. El OH del mandelato forma un enlace de hidrógeno intramolecular en el mismo plano que el carboxilato, orientando el fenilo y el hidrógeno del mandelato fuera del plano. En las escuaramidas, debido a la tensión 1,3-alílica, el CH del estereocentro es *syn*-periplanar al enlace N-C-C=O. Con estas consideraciones, se propone que en los diastereoisómeros (*S,S*-*S*) de los aductos con escuaramidas **1, 3** y **7**, los grupos arilo de las escuaramidas y el grupo fenilo del mandelato se encuentran del mismo lado haciendo una interacción π - π en forma T, formando un aducto más estable. Los receptores **2, 4, 5** y **6** reconocen el enantiómero opuesto, debido a que además de las interacciones π , están presentes las interacciones CH-F; la escuaramida **2** presenta un efecto estereoelectrónico óptimo para reconocer (*R*)-mandelato. Las escuaramidas **8, 9**, y **10** muestran un efecto propiamente estérico, por ello su baja asociación.

Teniendo en cuenta este mecanismo, un receptor con simetría C_2 , un huesped conformacionalmente rígido, los enlaces de hidrógeno con el carboxilato y las interacciones π - π entre los anillos arilo o algún tipo de interacciones secundarias, es posible diseñar receptores quirales que sean capaces de reconocer carboxilatos quirales con una alta enantiodiscriminación (**Figura 3**).

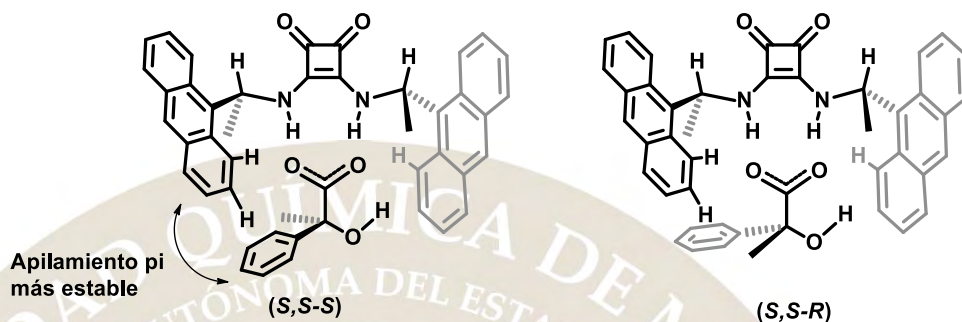


Figura 3. Estructura de aductos diastereoméricos.

Conclusiones

En conclusión, se requieren escuaramidas quirales con simetría C_2 para lograr discriminar entre enantiómeros de carboxilatos. Una mayor acidez de los NH de las escuaramidas confiere una mayor asociación y una mayor selectividad. Las interacciones secundarias, como el apilamiento π - π son importantes para aumentar la capacidad de enantiodiscriminación. El tamaño óptimo del grupo aromático en las escuaramidas es naftilo (escuaramidas **2** y **6**), ya que presentan una mayor asociación y mayor selectividad.

Bibliografía

1. (a) J. L. Sessler, P. Gale, W.-S. Cho, *Anion Receptor Chemistry*, Royal Society of Chemistry, London, UK, **2006**; (b) M. Wenzel, J. R. Hiscock, P. A. Gale, *Chem. Soc. Rev.*, **2012**, 41, 480.
2. (a) Nathalie Busschaert, Isabelle L. Kirby, Sarah Young, Simon J. Coles, Peter N. Horton, Mark E. Light, Philip A. Gale, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2011**, 50, 2059. (b) Ali Rostami, Alexis Colin, Xiao Yu Li, Michael G. Chudzinski, Alan J. Lough, Mark S. Taylor, *J. Org. Chem.* **2010**, 75, 3983.
3. (a) J. Alemán, A. Parra, H. Jiang, K. A. Jorgensen, *Chem. Eur. J.* **2011**, 17, 6890. (b) Pankaj Chauhan, Suruchi Mahajan, Uğur Kaya, Daniel Hack, Dieter Enders, *Adv. Synth. Catal.* **2015**, 357, 253.
4. (a) Guangcheng Liu, Derek A. Cogan, Timothy D. Owens, Tony P. Tang, Jonathan A. Ellman, *J. Org. Chem.* **1999**, 64, 1278. (b) Jian Xu, Zhen-Jiang Liu, Xian-Jin Yang, Li-Min Wang, Guan-Long Chen, Jin-Tao Liu, *Tetrahedron*, **2010**, 66, 8933.
5. (a) G. Jakab, C. Tancon, Z. Zhang, K. M. Lippert and P. R. Schreiner, *Org. Lett.*, **2012**, 14, 1724. (b) Karla Elisa Trejo-Huizar, Ricardo Ortiz-Rico, María de los Angeles Peña-González and Marcos Hernández-Rodríguez, *New J. Chem.*, **2013**, 37, 2610.

QUÍMICA ORGANOMETÁLICA (QOME)

CARBENOS *N*-HETEROCÍCLICOS DE PLATA Y COBRE A PARTIR DE SALES CUATERNARIAS DE IMIDAZOLIO SIMÉTRICAS

Erik Gerardo Rojo Gómez¹; Miguel Francisco Caviedes Téllez¹; Gloria Sánchez Cabrera¹; Francisco Javier Zuno Cruz¹

¹Área Académica de Química, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, Ciudad del Conocimiento, Carretera Pachuca-Tulancingo Km 4.5 C.P. 42184. Mineral de la Reforma, Hgo. México.

frik_gerardo@hotmail.com

Resumen

En este trabajo se presenta la síntesis de sales cuaternarias de imidazolio simétricas a partir de derivados de 1,4-diazadienos o a partir de 1-(trimetilsilil)-*1H*-imidazolio, y sus estudios de reactividad con Ag₂O y [Cu(NCMe)₄][BF₄] para la obtención de los carbenos *N*-heterocíclicos metálicos correspondientes. Todos los compuestos sintetizados fueron caracterizados mediante RMN de ¹H y ¹³C, IR, espectroscopia de masas y difracción de rayos X de monocristal para aquellos compuestos en los que fue posible.

Introducción

Los compuestos imidazol-2-ilidenos mejor conocidos como carbenos *N*-heterocíclicos (NHC) se han estudiado ampliamente en los últimos años debido a las características que presentan, así como la facilidad de síntesis y las reacciones en las que pueden verse involucrados; los carbenos *N*-heterocíclicos son especies químicas en la cual el carbono 2 de tipo carbénico está directamente enlazado a, al menos, un átomo de nitrógeno dentro del heterociclo, estos ligandos se pueden estabilizar tanto electrónicamente como estéricamente permitiendo que el complejo metálico formado al coordinarse a un metal de transición aumente su tiempo de vida ^[1].

Generalidades

Carbenos *N*-Heterocíclicos de plata

Se han estudiado los complejos carbénicos de plata (I) debido a que tienen la habilidad de actuar como un agente de transferencia de carbenos para la síntesis de complejos de otros metales de transición; considerándose uno de los mejores métodos para la síntesis de complejos M-carbeno debido a la labilidad del enlace Ag-C y la estabilidad termodinámica de los halogenuros de plata que se obtienen como subproducto, además de la baja solubilidad que presentan lo que permite su fácil separación del compuesto de interés ^[2].

Carbenos *N*-Heterocíclicos de cobre

La química de complejos de Cu (I) y Cu (II) con NHC ha sido relativamente poco estudiada en comparación con otros carbenos metálicos como en el caso de los compuestos carbénicos de plata; entre las rutas de síntesis más utilizadas para la formación de estos complejos se encuentra la reacción del precursor de la especie de cobre con el carbeno libre, que involucra una desprotonación *in situ* o la reacción de trasmetalación partiendo del complejo de plata ^[3].

Metodología

Síntesis de ligandos 1,4-diazabutadieno

Para la síntesis del ligante bis(2,6-diisopropilfenil)-1,4-diazadieno [(DIPF)₂(CH)₂N₂] (**1a**) se hizo reaccionar 5 g de la 2,6-diisopropil anilina y glicoxal en estequiometría 2:1 en etanol a temperatura ambiente, con agitación durante 24 horas. Para la síntesis bis(2,6-dimetilfenil)-1,4-diazadieno [(DMeF)₂(CH)₂N₂] (**1b**) se siguió la misma ruta de síntesis que para **1a**, pero utilizando la 2,6-dimetil anilina.

Síntesis de sales cuaternaria de imidazolio

Para la síntesis de la sal cloruro de 1,3-(2,6-diisopropilfenil) imidazolio [(DIPF)₂Im]Cl (**2a**), se hizo reaccionar el compuesto **1a** con paraformaldehído en estequiometría 1:1 usando tolueno como disolvente en presencia de HCl. Se siguió la misma ruta de síntesis para el compuesto análogo cloruro de 1,3-(2,6-dimetilfenil) imidazolio [(DMeF)₂Im]Cl (**2b**) a partir de **1b**. En cuanto a la síntesis del compuesto análogo cloruro de 1,3-(*p*-aminofenil) imidazolio [(PAF)₂Im]Cl (**2c**), se optó por una metodología alterna en la que se hizo reaccionar la *p*-cloroanilina con 1-(trimetilsilil)-1*H*-imidazolio en relación estequiométrica 2:1.

Síntesis de carbenos NHC de plata

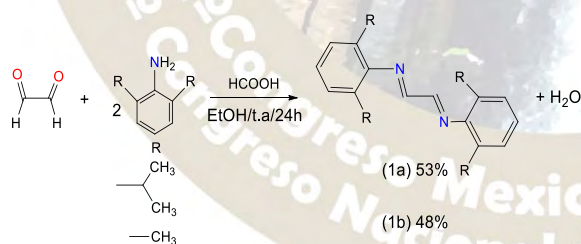
Para la síntesis de los compuestos carbénicos **3a** y **3b** se siguió la metodología descrita en la literatura [4], en la cual se hace reaccionar la sal de imidazolio (**2a** o **2b**) con Ag₂O en estequiometría 2:1, usando diclorometano como disolvente, a temperatura de reflujo durante 5 horas.

Síntesis de carbenos NHC de cobre (I)

Para la síntesis de los compuestos carbénicos **4a**, **4b** y **4c**, se siguió la metodología descrita en la literatura [5], en la cual se hace reaccionar la sal de imidazolio con un equivalente de *tert*butóxido de potasio y un equivalente del complejo [Cu(NCMe)₄][BF₄] en agitación, usando diclorometano como disolvente, a temperatura ambiente durante 24 horas.

Resultados y discusión

En el esquema 1 se muestra la ruta sintética para los compuestos del **1a** y **1b**, los cuales se obtuvieron en rendimientos favorables. Ambos compuestos, **1a** y **1b** son sólidos de color amarillo y solubles en compuestos clorados, metanol y tolueno. Se realizó la caracterización mediante RMN de ¹H y ¹³C, apoyándose para la asignación de experimentos de dos dimensiones y de la espectroscopia IR. En la tabla 1 se muestran los desplazamientos de ¹H, ¹³C y las bandas de vibración para **1a**.



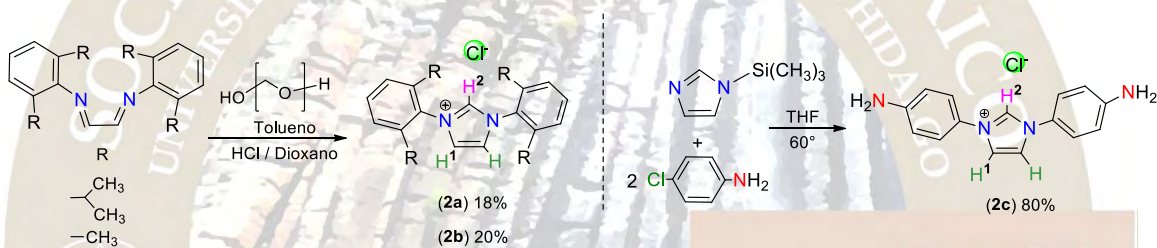
Esquema 1. Síntesis de los compuestos **1a** y **1b**

Tabla 5. Desplazamientos químicos de ¹H y ¹³C y frecuencias de vibración del compuesto **1a**

Compuesto	¹ H δ (ppm)	¹³ C δ (ppm)	Vibración y □□□ cm ⁻¹)
-----------	------------------------	-------------------------	------------------------------------

<p>(1a)</p>		163 (s, 1C, C ¹)	C-H aromáticos (st), 3063
	8.10 (s, 2H, H ¹)	148.2 (s, 1C, C ³)	=CH (st), 3022
	7.19 (t, 2H, H ⁶)	136.9 (s, 2C, C ⁴)	C-H alifático (st), 2961
	7.18 (d, 4H, H ⁵)	125.4 (s, 1C, C ⁶)	C=N (st), 1627
	2.94 (sep, 4H, H ⁷)	123.4 (s, 2C, C ⁵)	CH ₃ -C isopropilo (d), 1383
	1.21 (d, 24H, H ⁸)	28.3 (s, 4C, C ⁷)	C-H aromáticos (d), 818
		23.6 (s, 4C, C ⁸)	

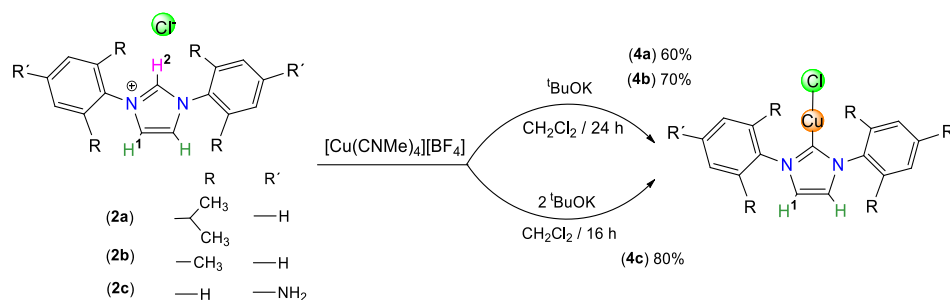
En el esquema 2 se muestra la ruta de síntesis de las sales cuaternarias de imidazolio de los compuestos **2a**, **2b** y **2c** los cuales son sólidos y de color blanco, obteniéndose a **2a** y **2b** en rendimientos moderados y **2c** en buenos rendimientos. Su caracterización se realizó utilizando RMN ¹H y ¹³C, en el espectro de ¹H se observaron señales características correspondientes al hidrogeno H-2 del anillo de imidazol, en 9.99, 11.19 y 7.70 ppm para **2a**, **2b** y **2c** respectivamente.



Esquema 2. Síntesis de las sales cuaternarias de imidazolio 2a, 2b y 2c.

Para la síntesis de los complejos carbénicos de plata, se partió de los compuestos **2a** o **2b**, y se hicieron reaccionar con Ag₂O empleando CH₂Cl₂ como disolvente a temperatura de reflujo durante 5 horas. Obteniéndose en ambos casos un sólido de color blanco, correspondiente a los complejos carbénicos de plata **3a** y **3b**. Ambos compuestos se caracterizaron por RMN ¹H y de ¹³C, mientras que para **3a** fue posible su caracterización por espectrometría de masas y por difracción de rayos X de mono cristal. En ambos compuestos ya no se observó la señal correspondiente al protón 2 del anillo de imidazolio, debido a la formación del carbeno metálico. Cabe resaltar que en el espectro de RMN de ¹³C se observa la señal del carbono carbénico C-2 en 185.8 ppm para **3a** y en 184.0 ppm para el compuesto **3b**, desplazamientos característicos para este tipo de carbonos [7]. La síntesis del compuesto **3c** bajo esta metodología no ha sido favorable.

En el esquema 3 se muestra la ruta de síntesis para los compuestos carbénicos de cobre (I) **4a**, **4b** y **4c**, en los tres casos se obtuvieron como sólido amarillo opaco. La caracterización de estos compuestos se realizó empleando RMN de ¹H y de ¹³C, nuevamente se tiene la ausencia de la señal correspondiente al protón 2 del anillo de imidazolio debido a la formación del carbeno metálico de Cu; en estos compuestos los protones H¹ siguen siendo equivalentes a diferencia de los compuestos análogos de plata que se volvieron no equivalentes. Además, en el espectro de RMN de ¹³C se observa la señal del carbono carbénico en 180.5 ppm para **4a** y 177.0 ppm para **4b**. La caracterización del compuesto **4c** aún se encuentra en proceso. En la tabla 2 se muestra la comparación de los desplazamientos de los protones H¹, H^{1'} y H², de los compuestos sintetizados, justificando el desplazamiento químico de los H² a frecuencias altas por la interacción con el contraión Cl⁻ como se describe la literatura [6].



Esquema 3. Síntesis de los complejos de cobre (I) 4a – 4c

Tabla 6. Análisis comparativo de los desplazamientos en ^1H de los compuestos 2a-4a y 2b-4b

Compuesto	\square H^1 (ppm)	\square $\text{H}^{1'}$ (ppm)	$\square\square$ (ppm)	\square H^2 (ppm)
[(DIPF) $_2$ Im]Cl (2a)	8.17	-	-	9.99
[(DIPF) $_2$ ImAgCl] (3a)	7.21	7.20	0.96	-
[(DIPF) $_2$ ImCuCl] (4a)	7.13	-	1.04	-
[(DMeF) $_2$ Im]Cl (2b)	7.61	-	-	11.19
[(DMeF) $_2$ ImAgCl] (3b)	7.18	7.17	0.43	-
[(DMeF) $_2$ ImCuCl] (4b)	7.11	-	0.50	-
[(PAF) $_2$ Im]Cl (2c)	7.15	-	-	7.70
[(PAF) $_2$ ImCuCl] (4c)	7.12	-	0.03	-

Conclusiones

Se logró la síntesis de los compuestos 1,4-diazadieno **1a** y **1b** con buenos rendimientos, siendo estos el material de partida para la síntesis de las sales cuaternarias de imidazolio **2a** y **2b**, las cuales se obtuvieron con rendimientos favorables, mientras que el compuesto **2c** se sintetizó de manera directa a partir del trimetilsilil imidazolio obteniéndose buenos rendimientos.

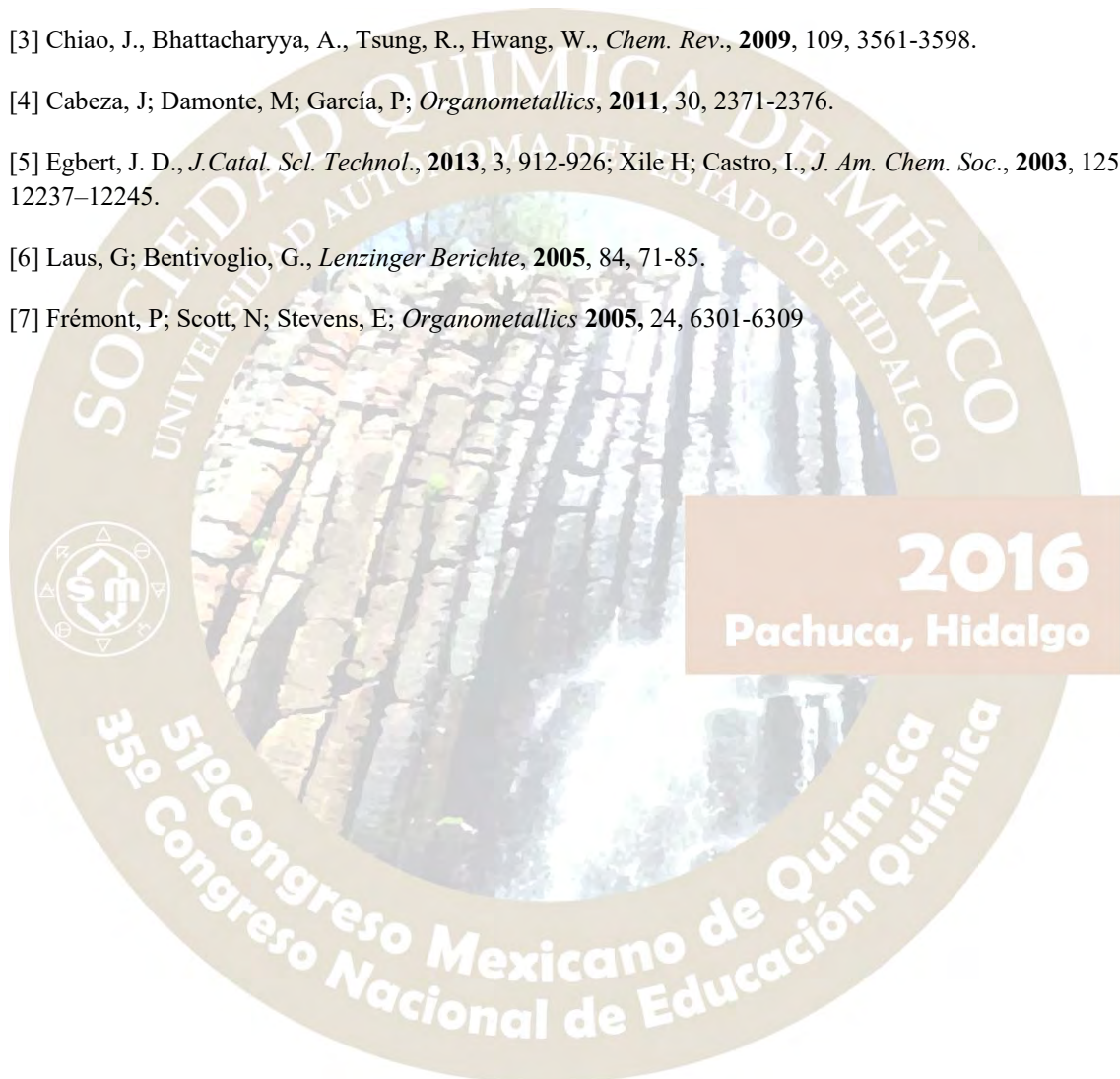
Se estudió la reactividad de **2a**, **2b** y **2c** frente a Ag_2O para la síntesis de los compuestos carbénicos correspondientes; sin embargo, solo se logró la síntesis de **3a** y **3b** bajo las condiciones descritas, con buenos rendimientos. Por efecto del centro metálico para los compuestos carbénicos **3a** y **3b**, los protones H^1 , ya no son equivalentes presentando un ambiente químico diferente y por consecuencia se observan dos señales simples para cada uno de los H^1 en el espectro de RMN de ^1H . La estructura de **3a** se corroboró por medio de difracción de rayos X de monocristal.

De igual manera se estudió la reactividad de las sales **2a**, **2b** y **2c** frente al complejo $[\text{Cu}(\text{NCMe})_4][\text{BF}_4]$ para la síntesis de los compuestos carbénicos de cobre (I) **4a**, **4b** y **4c** obteniéndose con rendimientos

moderados. A diferencia de los compuestos análogos de plata los protones H¹ en **4a** y **4b** siguen presentando equivalencia y solo muestran una señal en RMN de ¹H a 7.13 y 7.11 ppm respectivamente; sin embargo, el compuesto **4c** muestra una señal doble a 7.12 ppm lo que hace suponer que los protones H¹ ya no son equivalentes.

Referencias:

- [1] (a) Cavallo, L., *J. Organomet. Chem.*, **2005**, 690, 5407-5413; (b) Mattheww, N., Hopkinson, C. R., Glorius, F., *Chem. Rev.*, **2014**, 510, 485-496.
- [2] Jafarpour L., Stevens E. D.; *J. Organomet. Chem.*, **2000**, 606, 49-54.
- [3] Chiao, J., Bhattacharyya, A., Tsung, R., Hwang, W., *Chem. Rev.*, **2009**, 109, 3561-3598.
- [4] Cabeza, J; Damonte, M; García, P; *Organometallics*, **2011**, 30, 2371-2376.
- [5] Egbert, J. D., *J. Catal. Sci. Technol.*, **2013**, 3, 912-926; Xile H; Castro, I., *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, 125, 12237-12245.
- [6] Laus, G; Bentivoglio, G., *Lenzinger Berichte*, **2005**, 84, 71-85.
- [7] Frémont, P; Scott, N; Stevens, E; *Organometallics* **2005**, 24, 6301-6309



2016
Pachuca, Hidalgo

REACTIVIDAD DE $\text{H}_2\text{Os}_3(\text{CO})_{10}$ FRENTE A LIGANTES ACETILÉNICOS DE ESTAÑO Y DE SILICIO

Ana Lilia Carrasco-González^a, Eugenia Josefina Aldeco-Pérez^{b*}, María de Jesús Rosales-Hoz^a, Marco Antonio Leyva^a

a. Departamento de Química, Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del I.P.N. Av. Instituto Politécnico Nacional 2508, Col. San Pedro Zacatenco, 07360 México, D.F. México

b. Facultad de Química, Universidad Autónoma de Querétaro, Centro Universitario Cerro de las Campanas S/N Col. Las Campanas, 76010, Querétaro, México.

eugeniajosefina@gmail.com, carrasco@cinvestav.mx

Resumen

El estudio estructural y de reactividad de las especies multinucleares con ligantes que contienen enlaces múltiples es de vital importancia, ya que su análisis ha llevado a establecer propuestas mecanísticas de catálisis, entre otras.

En este trabajo, se describen los resultados obtenidos de la reacción entre acetilenos sustituidos con estaño y silicio; y el cúmulo de $\text{H}_2\text{Os}_3(\text{CO})_{10}$, donde se observa que ocurre la ruptura de los enlaces C-Sn y C-Si y también adición de H al triple enlace del alquino inicial. Dos ligantes de Sn y uno de Si, fueron sintetizados, así como los productos de la adición, la caracterización se llevó a cabo mediante técnicas espectroscópicas y difracción de rayos x, cuando fue posible. Se aislaron siete compuestos, de los cuales se obtuvieron cuatro estructuras cristalinas, que representan a los compuestos $(\text{H})\text{Os}_3(\text{CHCSnPh}_3)(\text{CO})_{10}$ **1**, $\text{Os}_3(\text{SnPh}_3)(\text{CHCSnPh}_3)(\text{CO})_{10}$ **2** y $\text{Os}_3(\text{SnPh}_3)(\text{CHCH}_2)(\text{CO})_{10}$ **3** y $\text{Os}_3(\text{SiPh}_3)(\text{CHCH}_2)(\text{CO})_{10}$ **4**

Introducción

Los cúmulos metálicos han sido considerados como modelos de estudio para la comprensión de la reactividad y el mecanismo por el cual actúan ciertos catalizadores, así que sus estructuras contienen parámetros de extrema importancia en ciencia básica.

La literatura muestra evidencia de que el $\text{H}_2\text{Os}_3(\text{CO})_{10}$ cataliza la hidrogenación e isomerización de alquinos a alquenos, inclusive a temperatura ambiente.(1) Otro patrón de reactividad que presenta cuando interactúa con alquinos, es la dimerización y la ciclización de dichos fragmentos.(2). En el caso específico del uso de ligantes alquínicos con silicio, se presenta ruptura del enlace C-Si, debido a la labilidad del enlace.

Aunque se han realizado reacciones de cúmulos trinucleares de osmio con alquinos, los reportes de caracterización estructural son escasos, como se puede consultar en la literatura.(3,4), sobre todo cuando se trata de obtención de cristales adecuados para un análisis por difracción de rayos x de monocristal.

El motivo de la investigación en curso es observar las tendencias en reactividad que presentan algunos derivados mono y di sustituidos de Sn y de Si del acetileno, los cuales fueron sintetizados, purificados y caracterizados con las técnicas habituales.

Metodología

Todas las reacciones y manipulaciones se llevaron a cabo bajo atmósfera de nitrógeno y los disolventes se destilaron y secaron por los procedimientos comunes. Los espectros de infrarrojo se corrieron en un espectrómetro Perkin Elmer 2000, los espectros de RMN se obtuvieron de equipos JEOL 500, Bruker 400, JEOL Eclipse 400. Los reactivos fueron adquiridos y utilizados sin tratamiento alguno: n-BuLi 2.5M e n hexanos (Aldrich), $\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$ (Aldrich), SnPh_3Cl (Merck), SiPh_3Cl (Aldrich), $\text{Ph}_3\text{SiC}_2\text{H}$ (Aldrich). El $\text{H}_2\text{Os}_3(\text{CO})_9$ se preparó por el método ligeramente modificado encontrado en la literatura (5) y los ligantes

acetilénicos: trifenilestanilacetileno, bis(trifenilestanil)acetileno y bis(trifenilsilil)acetileno utilizando la técnica de Seitz y colaboradores (6)

Reacciones con trifenilestanilacetileno y bis(trifenilestanil)acetileno:

Se colocan 100 mg (0.11 mmoles, 1 eq) de $\text{H}_2\text{Os}_3(\text{CO})_{10}$ y 0.14 mmoles (1.2 eq.) del ligante acetilénico correspondiente, con 100mL de hexano y se someten a agitación a temperatura ambiente durante 24 horas. Al término de la reacción se evapora el disolvente y se purifica mediante cromatografía en placa, obteniéndose para el caso del trifenilestanilacetileno, siete productos, siendo los mayoritarios, **1** (32%), **2** (21%) y **3** (14%). Adicionalmente se detectaron en la placa otros cuatro productos, los cuales suman un 2% de rendimiento.

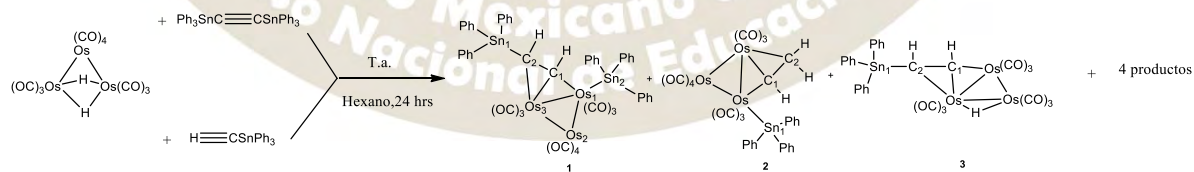
Para el bis(trifenilestanil)acetileno, se observan cinco productos, los cuales, según la RMN y una estructura de rayos x, son los mismos que se forman en la reacción anterior. Los rendimientos son los siguientes: **1** (28%), **2** (19%), **3** (31%). Los otros dos productos se detectaron en un 3%.

En las reacciones con compuestos de silicio, se utilizaron 40 mg (4.6×10^{-2} mmol, 1 eq) de $\text{H}_2\text{Os}_3(\text{CO})_{10}$, y 5.6×10^{-2} mmol (1.2 eq) de bis(trifenilsilil)acetileno y de trifenilsililacetileno. De la primera, se obtienen 3 productos, los rendimientos son, respectivamente **4** (36%), **5** (40%) y trazas de 4 productos (2%), de la segunda, en el crudo de reacción se observan al menos dos productos de reacción **6** + **7**, los cuales están siendo purificados y caracterizados. Esta última se sometió a reflujo de octano, ya que bajo las condiciones de reacción de las otras reacciones, no se observó desaparición de la materia prima.

Resultados y discusión

En la reacción con el bistrifenilestanilacetileno con $\text{H}_2\text{Os}_3(\text{CO})_{10}$, se obtienen siete productos de reacción, de los cuales tres cristalizaron adecuadamente para su análisis por difracción de rayos x de monocristal. El primero **1** es el que corresponde a la ruptura del fragmento ShPh_3 del acetileno disustituído, lo que lleva a la inserción del acetileno monosustituído, hidrógenos y del SnPh_3 enlazado directamente a un átomo de Os. El segundo, **2**, que es producto de la ruptura de dos enlaces C-Sn y adición dos fragmentos distintos al cúmulo, el SnPh_3 y el CH_2CH . El tercero, **3**, es el que lleva a cabo primero una decarbonilación, seguida de adición del alquino, posterior ruptura de enlace C-Sn y es el único donde uno de los hidruros metálicos se conserva. Las reacciones se presentan en el esquema 1.

Con el derivado acetilénico monosustituído, se observan los mismos productos de reacción, desde el crudo de reacción. Indicando que, seguramente, la labilidad del enlace C-Sn es muy alta, por lo que seguramente se liberan fragmentos SnPh_3^- , los cuales se adicionan al cúmulo que contiene al acetileno.



Esquema 1

Reacciones con los ligantes acetilénicos de estaño

Se presentan los datos espectroscópicos y las estructuras de rayos x de los compuestos **1**, **2** y **3** a continuación (tabla 1).

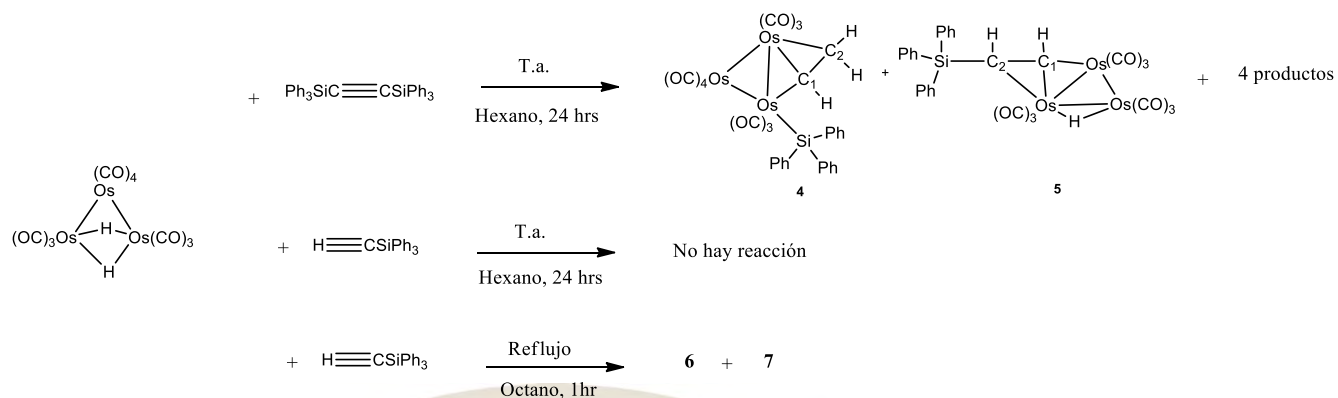
Tabla 1. Datos de los compuestos **1**, **2** y **3**

Compuesto	1	2	3
IR(nCO/cm ⁻¹) CDCl ₃	2115 (f), 2051 (f), 2031 (mf), 1988 (f)	2108 (f), 2080 (mf), 2055 (mf), 2018 (mf), 1977 (m)	2105 (f), 2060 (mf), 2018 (mf), 1992 (m)
RMN ¹ H (CDCl ₃) δ (ppm)	9.63 (d, CH); 7.4 (m, Ph); 4.37 (d, CH, J= 15Hz)	9.31 (ddd, C1H, J _{cis} = 9Hz J _{trans} = 13Hz); 7.55, 7.36 (m, Ph); 5.13 (d, C2H, J _{cis} = 9Hz); 3.42 (d, C2H, J _{trans} = 13Hz)	7.88 (d, C1H, J = 16Hz); 7.58, 7.42 (m, Ph); 4.18 (d, C2H, J = 17Hz; -18.72 (s, Os-H-Os)
RMN ¹³ C (CDCl ₃) δ (ppm)	207.1, 190.4, 190.3, 188.9, 186.1, 183.3, 181.8, 176.8, 164.9, 163.0, 137.2, 136.9, 129.5, 128.9, 128.6, 128.5, 57.9	217.4, 216.8, 215.3, 214.6, 207.2, 140.6, 137.4, 137.1, 137.0, 136.9, 136.2, 130.6, 129.2, 128.7, 128.4, 48.9	184.4, 181.6, 178.4, 174.3, 174.2, 170.2, 137.3, 137.0, 129.7, 129.0, 113.1, 81.7

El compuesto **3**, en la reacción con Ph₃SnC₂H, cristalizó como un polimorfo de la estructura obtenida con anterioridad. Los análisis comparativos de las estructuras están en curso.

Acerca de la reacción con los derivados de silicio, ya se exploraron las condiciones de reacción. Con el derivado disustituído se forman los compuestos análogos a **2** y **3**. Los cuales se cree que son los primeros compuestos que se forman en el mecanismo de reacción propuesto.

En el esquema 2, se muestra la reacción, así como los dos productos principales y en la tabla 2, los resultados del análisis espectroscópico realizado a la fecha. Cabe mencionar que ya se tienen los resultados preliminares de la estructura cristalina de **5**. Con el derivado monosustituído de silicio, la reacción sólo tuvo lugar, luego de someter a calentamiento por una hora en octano, en donde se observa incluso presencia del cúmulo de partida, además de otras señales de importancia en la RMN. Esta reacción aún se encuentra en análisis y purificación.



Esquema 2. Reacciones con los ligandos acetilénicos derivados de silicio

Tabla 2. Datos de los compuestos **4**, **5** y **6 + 7**

Compuesto	4	5	6 + 7
RMN ¹ H (CDCl ₃) δ (ppm)	9.05 (dd, CH, J= 8.4Hz, J=12.6Hz); 4.94 (d, CH, J= 8.4Hz); 3.26 (d, CH, J= 12.6 Hz), -17.81, -20.69	8.0 (d, CH, J= 16.8 Hz), 4.2 (d, CH, J=16.9 Hz)	Espectro del crudo de reacción -11.46, -18.69, -20.48, -20.94
RMN ¹³ C (CDCl ₃) δ (ppm)	191.2, 189.9, 184.9, 183.1, 181.8, 177.9, 171.3, 165.4, 159.1, 140.2, 136.0, 135.9, 128.7, 127.6, 127.5, 47.4, 31.3, 29.8		
RMN ²⁹ Si (CDCl ₃) δ (ppm)	-14.08	-13.72	-29.11

En general, podemos observar que la reactividad de los acetilenos de Sn y de Si son distintos, cuando se trata de los que tienen un solo sustituyente. Es notorio también, que mientras con los compuestos de estaño se pueden obtener cúmulos que poseen enlaces Sn-Os, con el silicio no fue posible aislarlos hasta ahora, quizá porque dicho fragmento tiene mayor reactividad con el medio, o quizá por la afinidad del Sn a formar este tipo de interacciones directas con el cúmulo.

Conclusiones

Se caracterizaron los productos mayoritarios de las reacciones de acetilenos mono y disustituídos de Sn y de Si con el H₂Os₃(CO)₁₀, en donde se lleva a cabo la ruptura de los enlaces C-Sn y C-Si.

El modo de coordinación del fragmento acetilénico en todos los casos, se realiza de modo puente, sólo enlazado a dos átomos de Os.

Se puede suponer la migración de átomos de H del cúmulo, hacia el acetileno, así como la migración del fragmento SnPh_3 al cúmulo; sin embargo en el caso del SiPh_3 , no se observa este tipo de migración.

Agradecimientos

Dr. Ottmar Reyes López, UPIITA, Q. Victor Manuel González Díaz, Q.F.B. Ma. Teresa Cortez Picasso, técnicos del CINVESTAV, Zacatenco.

Referencias

1. Clarke LP, Davies JE, Raithby PR, Rennie M-A, Shields GP, Sparr E. *J Organomet Chem.* **2000**; 609(1-2):169-76.
2. Reyes-López O, Sánchez-Ruiz SA, Flores-Parra A, Leyva MA, Alvarez-Méndez RJ, Vela A, et al. *J Organomet Chem.* **2014**;772-773:248-57.
3. Sappa E, Tiripicchio A, Manotti Lanfredi AM. *J Organomet Chem.* **1983**;249(2):391-404.
4. Zuno-Cruz FJ, Carrasco AL, Rosales-Hoz MJ. *Polyhedron.* **2002**;21(11):1105-15.
5. Kaesz HD, Knox SAR, Koepke JW, Saillant RB. *J Chem Soc Chem Commun.* **1971**;(10):477.
6. Bottaro JC, Hanson RN, Seitz DE. *J Org Chem.* **1981**;46(25):5221-2.

2016
Pachuca, Hidalgo

51° Congreso Mexicano de Química
35° Congreso Nacional de Educación Química

Síntesis y reactividad de complejos metálicos de plata y oro con ligantes carbenos *N*-heterocíclicos insaturados

Daniel Omar González Abrego¹, Mariana Carpio Granillo¹, Gloria Sánchez Cabrera¹, Francisco Zuno Cruz^{1*}, José Guadalupe Alvarado Rodríguez¹, María del Jesús Rosales Hoz².

¹Área Académica de Química, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, Ciudad del Conocimiento, Carretera Pachuca–Tulancingo Km 4.5. C. P. 42076. Pachuca, Hgo. México.

² Departamento de Química, Centro de Investigación y Estudios Avanzados del I. P. N. Apdo. postal 14-740. Ciudad de México. 07000. México.

E-mail del contacto: danielomar_h16@hotmail.com

Resumen

Los líquidos iónicos cloruro de 1-(2-metil-1-propeno)-3-metilimidazolio (**1a**), cloruro de 1-(3-metil-2-buteno)-3-metilimidazolio (**1b**), cloruro de 1-(1-propil)-3-metilimidazolio (**1c**) y cloruro de 1-(4-vinilbencil)-3-metilimidazolio (**1d**) se hicieron reaccionar con Ag₂O para formar los complejos NHC-Ag(I) **2a–2d**. Los complejos de plata se utilizan como agentes de transmetalación con [Au(DMS)Cl] para obtener los compuestos NHC-Au(I) **3a–3c**. Además, se obtuvieron los compuestos poliméricos **poli-1d** y **poli-2d** por reacciones de crecimiento en cadena asistidas por microondas usando AIBN como iniciador.



SÍNTESIS Y REACTIVIDAD DE COMPLEJOS METÁLICOS DE PLATA Y ORO CON LIGANTES CARBENOS *N*-HETEROCÍCLICOS INSATURADOS

Daniel Omar González Abrego¹, Mariana Carpio Granillo¹, Gloria Sánchez Cabrera¹, Francisco Zuno Cruz^{1*}, José Guadalupe Alvarado Rodríguez¹, María del Jesús Rosales Hoz².

¹Área Académica de Química, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, Ciudad del Conocimiento, Carretera Pachuca-Tulancingo Km 4.5. C. P. 42076. Pachuca, Hgo. México.

² Departamento de Química, Centro de Investigación y Estudios Avanzados del I. P. N. Apdo. postal 14-740. Ciudad de México. 07000. México.

E-mail del contacto: danielomar_h16@hotmail.com

I. Introducción

Los líquidos iónicos (IL) son compuestos versátiles formados generalmente por un catión orgánico y un anión inorgánico que se encuentran en estado líquido a temperatura ambiente, ejemplo de ellos son las sales de imidazolio. Estos compuestos han sido utilizados como disolventes de compuestos poco solubles, en reacciones catalíticas o como precursores de ligandos carbénicos *N*-heterocíclicos (NHC) coordinados hacia metales de transición [1,2].

Un ejemplo de la formación de NHC a partir de líquidos iónicos son los complejos carbénicos formados con metales del grupo 11 de la tabla periódica (Cu, Ag y Au). En la literatura se han descrito principalmente dos rutas para la formación de estas especies. En el primer caso la sal de imidazolio reacciona con un halógeno metálico en presencia de una base o con óxidos metálicos [3-7], en el segundo método de síntesis, se utilizan complejos carbénicos de plata formados previamente como agentes de transmetalación, estos tienen la capacidad de transferir carbenos hacia otros núcleos metálicos gracias a la labilidad del enlace Ag-C y a que los subproductos obtenidos (halógenos de plata) tienen una alta estabilidad termodinámica [8].

Los polímeros inorgánicos son compuestos en los que los monómeros que integran la cadena polimérica se forman por átomos diferentes a carbono o que tienen una mezcla de componentes orgánicos con fragmentos inorgánicos [9]. La síntesis de especies poliméricas, de bajo peso molecular, de este tipo de compuestos se han reportado en las últimas dos décadas, sin embargo, también es posible la formación de polímeros de alto peso molecular si se usan ligandos que contengan en su estructura instauraciones susceptibles a reacciones de polimerización [10,11].

II. Metodología

Síntesis de líquidos iónicos

Se hizo reaccionar 1-metilimidazol con el correspondiente halógeno de alquilo, en estequiometría 1:2 en reflujo de THF por 16 horas, los productos son líquidos viscosos color ámbar llamados cloruro de 1-(2-metil-1-propeno)-3-metilimidazolio (**1a**), cloruro de 1-(3-metil-2-buteno)-3-metilimidazolio (**1b**) y cloruro de 1-(1-propil)-3-metilimidazolio (**1c**). El ligando **1d** se formó por la reacción de 1-metilimidazol con el 1-(clorometil)-4-vinilbenzénico a cero grados Celsius [12], como producto se obtuvo un líquido incoloro altamente viscoso, al cual se le hicieron lavados con éter etílico y que corresponde al cloruro de 1-(4-vinilbencil)-3-metilimidazolio (**1d**).

Síntesis de complejos NHC-Ag(I)

Los complejos de plata se obtuvieron haciendo reaccionar dos equivalentes de la correspondiente sal de imidazolio (**1a-1d**) con un equivalente de Ag₂O, a reflujo de THF por 5 horas. La mezcla de reacción se

percolo en celita y se llevó a sequedad a presión reducida. Con lo cual, se logró aislar las especies **2a–2d** [13].

Síntesis de complejos NHC-Au(I)

La síntesis de los complejos de Au(I) se logró mediante la reacción del complejo [Au(DMS)Cl] [14] con los compuestos **2a–2d** a temperatura ambiente en CH₂Cl₂ con agitación moderada por 24 horas. Al finalizar la reacción, la mezcla se percoló en celita y la solución incolora se evaporó en vacío. Como producto en las cuatro reacciones se obtuvo un sólido blanco que corresponde a los compuestos NHC-Au(I) **3a–3d**.

Reacciones de polimerización de sales de imidazolio y complejos metálicos

Las pruebas de polimerización se realizaron en un horno de microondas para síntesis química, y se usaron como monómeros los compuestos **1d** y **2d**, que se calentaron a una temperatura de 70° C, en 1.5 mL de dicloroetano desoxigenado y con una potencia de irradiación de 5 W en presencia de AIBN como iniciador [15]. En ambas reacciones se obtuvieron como productos sólidos blancos insolubles denominados **poli-1d** y **poli-2d** respectivamente.

III. Discusión de resultados

Reactividad de los líquidos iónicos con plata(I)

La reacción de los líquidos iónicos **1a–1d**, [13], con Ag₂O permitió la formación de los complejos de plata **2a–2d**, figura 1. Los complejos se estudiaron por RMN en una y dos dimensiones, infrarrojo, espectrometría de masas y en el caso de **2a** (figura 2) y **2c** por difracción de rayos X de monocristal. Los desplazamientos de RMN de ¹H y ¹³C {¹H} relevantes para la identificación de los compuestos se muestran en la tabla 1.

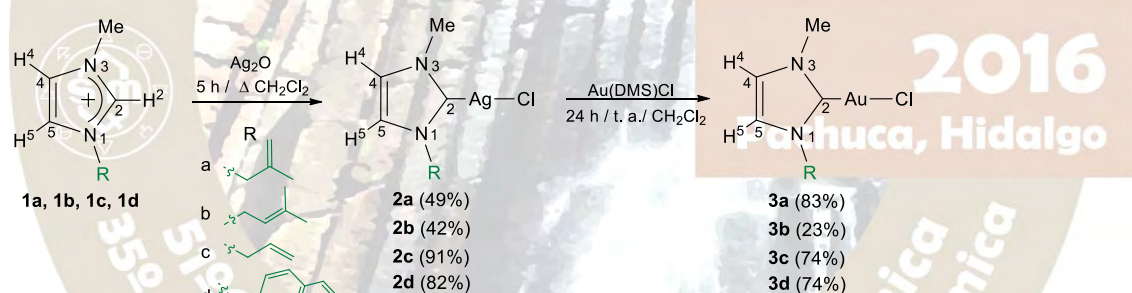


Figura 1. Ruta de síntesis de los complejos NHC-Au(I).

Reactividad de complejos NHC-Ag con oro(I)

Las reacciones de los complejos NHC-Ag(I), anteriormente descritos, [Au(DMS)Cl] permitieron la formación de los complejos carbénicos de oro **3a–3d**, figura 1. Los compuestos de coordinación se estudiaron por técnicas espectroscópicas convencionales como RMN (tabla 1), infrarrojo, espectrometría de masas y por difracción de rayos X en el caso del compuesto **3a** (figura 2), el cual muestra la sustitución de los átomos de plata externos por oro, pero no así los internos generando un dímero mixto Au-Ag.

Tabla 1. Desplazamientos químicos de los complejos de plata y oro sintetizados.

Compuesto	$\delta\text{-H}^2$ (ppm)	$\delta\text{-H}^4$ (ppm)	$\delta\text{-H}^5$ (ppm)	$\delta\text{-C}^2$ (ppm)
1a	10.23	7.66	7.22	137.6
2a	-----	7.00	6.96	180.1
3a	-----	7.19	7.06	184.6
1b	9.71	7.35	7.02	141.8

2b	-----	6.96	6.94	179.6
3b	-----	7.14	7.03	183.7
1c	10.78	7.47	7.32	180.4
2c	-----	7.00	6.97	180.4
3c	-----	7.19	7.11	184.0
1d	11.06	7.23	7.17	139.1
2d	-----	6.97	6.92	180.6

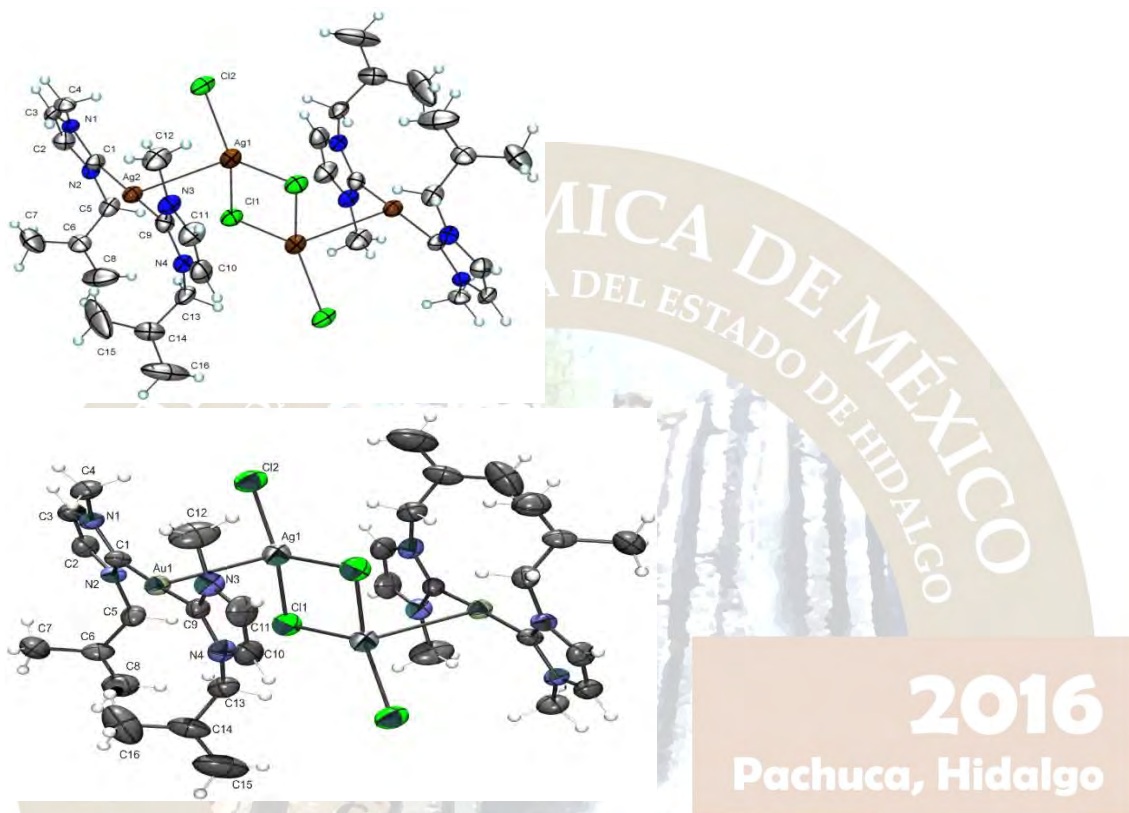


Figura 2. Estructuras moleculares de los complejos **2a** (izquierda) y **3a** (derecha).

Formación de compuestos poliméricos

En la tabla 2 se resumen las reacciones de polimerización de los monómeros **1d** y **2d** que permitieron la síntesis de los compuestos poliméricos **poli-1d** y **poli-2d**, insolubles en disolventes orgánicos convencionales. A partir de su estudio por infrarrojo y por RMN de ^1H en DMSO- d_6 se propone que el compuesto **poli-2d** mantiene la coordinación hacia el átomo de plata a través del carbono carbénico.

Tabla 2. Reacciones de polimerización en microondas.

Monómero	Activación	Iniciador	Temperatura (°C)	Estequiometría (Inic.-monómero)	Disolvente	Producto	Solubilidad
1d	Térmica en microondas	AIBN	70	1:100	dicloroetano	Sólido blanco	DMSO
2d	Térmica en microondas	AIBN	68	1:100	dicloroetano	Sólido blanco	DMSO

IV. Conclusiones

A partir de los líquidos iónicos **1a-1d** y Ag_2O , se sintetizaron los complejos carbénicos de plata(I) **2a-2d** con buenos rendimientos, los cuales se caracterizaron por técnicas espectroscópicas convencionales y por difracción de rayos X de monocristal en el caso de los compuestos **2a** y **2c**.

Los compuestos de coordinación **3a-3c** se sintetizaron por una reacción de transmetalación partiendo de los complejos NHC-Ag(I). Estos compuestos de coordinación se caracterizaron por técnicas convencionales y en el caso de compuesto **3a** también se estudió por difracción de rayos X de monocristal.

Los compuestos **1d** y **2d**, derivados de estireno, se usaron como monómeros en reacciones de polimerización en cadena con AIBN como iniciador y con una activación térmica de microondas, formándose los compuestos macromoleculares **poli-1d** y **poli-2d** que se estudiaron por IR y RMN, con lo cual, se permite proponer que se tiene un polímero inorgánico (**poli-2d**) que mantiene el fragmento metálico anclado a la cadena principal del compuesto.

V. Bibliografía

- [1] a) Hallett, J. P., Welton, T., *Chemical Reviews*, **2011**, *111*, 3508-3576. b) Handy, S.T., *Ionic liquids—Classes and properties*, **2011**, *1-5*, 153-170. [Versión Adobe Digital editions]. DOI: 10.5772/853.
- [2] Johnson, K. E., *The Electrochemical Society Interface*, **2007**, 38-41.
- [3] Lin, I. J. B., Vasam, C. S., *Coordination Chemistry Reviews*, **2007**, *251*, 642-670.
- [4] Furst, M. R. L., Cazin, C. S. J., *Chemical Communication*, **2010**, *46*, 6924-6925.
- [5] Díez-González, S., Stevens, E. D., Scott, N. M., Petersen, J. L., Nolan, S. P., *Chemistry - A European Journal*, **2008**, *14*, 158-168.
- [6] Collado, A., Gómez-Suárez, A., Martín, A. R., Slawin, A. M. Z., Nolan, S. P., *Chemical Communication*, **2013**, *49*, 5541-5543
- [7] a) Lee, K., Brown, M. K., Hird, A. W., Hoveyda, A. H., *Journal of the American Chemical Society*, **2008**, *128*, 7182-7184.
- [8] Peris, E., **2007**, *Routes to N-Heterocyclic Carbene Complexes. En F. Glorius, N-Heterocyclic Carbenes in Catalysis*, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, págs. 83-112.
- [9] Archer, R. D., *Inorganic and Organometallic Polymers*, Wiley-VCH, USA, **2001**, págs 1-19, 58-63.
- [10] M. Lim, K. A. De Castro, S. Oh, K. Lee, Y.-W. Chang, H. Kimb, H. Rhee, *Applied Organometallic Chemistry*, **2011**, *25*, 1-8.
- [11] M. Islam, P. Mondal, A. S. Roy, K. Tuhina, *Transition Metal Chemistry*, **2010**, *35*, 427.
- [12] Lin B., Dong H., Li Y., Si Z., Gu F., Yan F., *Chemistry of material*, **2013**, *25*, 1858-1867.
- [13] González-Abrego, D. O.. Tesis de licenciatura, “Reactividad de líquidos iónicos de tipo carbénico N-heterocíclicos hacia cúmulos trinucleares de rutenio”, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo. **2014**. México.
- [14] Ray, L., Shaikh, M. M., Ghosh, P., *Inorganic Chemistry*, **2008**, *47*, 230-240.
- [15] Brown, S. L., Rayner, C. M., Perrier, S., *Macromol. Rapid. Commun.*, **2007**, *28*, 478-483.

COMPLEJOS DE ELEMENTOS DEL GRUPO 10 QUE CONTIENEN LIGANTES TIPO SACNAC

Victoria M. Rendón,¹ Oracio Serrano T., Veridiana Reyes Z., Gerardo González G., Jorge A. López.*¹

¹Departamento de Química, División de Ciencias Naturales y Exactas. Universidad de Guanajuato. Campus Guanajuato.

Calle Noria Alta s/n. C.P. 36050. Guanajuato, Gto. México.

victoria.rndon@gmail.com

Resumen:

En el presente trabajo se reporta la preparación de cloro- y alquil-complejos de metales del grupo 10 soportados por un ligante tipo *SacNac*, $[M(R)(\kappa^3-L_2)]$, $M = Pd, Pt$ y Ni ; $R = Cl, CH_3$; $L_2 = Ph(SH)CHC(N(CH_2CH_2NHPH))CH_3$. Se aborda también la síntesis del complejo $[Pt(DMSO)(\kappa^3-L_2)]$, así como los complejos $[Ni(X)(\kappa^3-L_2)]$ ($X = N_3, SMe$) y $[Ni(PPh_3)(\kappa^3-L_2)]BPh_4$, obtenidos a partir de la sustitución del cloruro del complejo **6**. El análisis de rayos X de monocristal de los complejos **2**, **4**, **6**, **8** y **10** muestra que los metales forman una geometría plano cuadrada con el ligante.

Complejos de Elementos del Grupo 10 que contienen Ligantes Tipo *SacNac*

Victoria M. Rendón,¹ Oracio Serrano T., Veridiana Reyes Z., Gerardo González G., Jorge A. López.*¹

¹Departamento de Química, División de Ciencias Naturales y Exactas. Universidad de Guanajuato. Campus Guanajuato.

Calle Noria Alta s/n. C.P. 36050. Guanajuato, Gto. México.

victoria.rndon@gmail.com

Introducción.

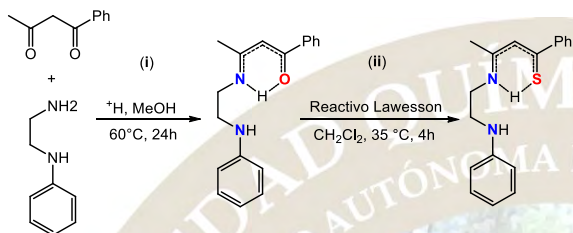
En las últimas dos décadas se ha prestado considerable atención al diseño de ligantes híbridos que contienen al menos dos tipos de funcionalidades químicas distintas.¹ La mayoría de estos ligantes presenta átomos donadores duros *p.e.* oxígeno y nitrógeno, como es el caso de los sistemas *AcNac*. Asimismo, la combinación de átomos donadores duros y blandos en un solo sistema, da como resultado ligantes híbridos hemilábiles. En 2007, Tokitoh y col. reportaron una síntesis elegante de ligantes β -cetofosfonatos, *AcPac*, conteniendo un átomo donador duro y uno blando, lo que representó un hecho fundamental en la estabilización de los complejos.² Estos aspectos sobre los ligantes asimétricos X,Y-donadores nos ha estimulado a investigar la síntesis de nuevas especies que incorporen un átomo donador blando tal como el azufre. De nuestro conocimiento, actualmente la química de los ligantes β -tioacetoinatos, *SacNac*, es escasa de tal forma que solo existen escasos 3 reportes, que involucran rutas sintéticas complejas.³ Recientemente en nuestro grupo de investigación se ha reportado la síntesis y caracterización de complejos que contienen ligantes bidentados *SacNac*.⁴ Con el presente trabajo, se continuarán dichos estudios hacia la síntesis y caracterización de complejos que contienen ligantes tridentados cuyo esqueleto es el fragmento *SacNac*.

Por otra parte, un número importante de estudios dentro de la Bioquímica, Química de Coordinación y Bioinorgánica, se ha enfocado en la comprensión de la naturaleza y la reactividad de las metaloenzimas.⁵ Además, la introducción de iones metálicos en un sistema biológico ha demostrado ser útil para el tratamiento y el diagnóstico de enfermedades; este campo de conocimiento es la Química Inorgánica Medicinal.⁶ En este sentido, el uso de fármacos basados en metales ha tomado importancia para los investigadores desde el descubrimiento de las propiedades contra el cáncer del cisplatino por Rosenberg en la década de los 60.⁷ La presente investigación está dirigida hacia la síntesis de nuevas especies

organometálicas y de coordinación de metales del grupo 10 soportados por ligantes tridentados *SacNac* de los cuales se evaluará su citotoxicidad hacia distintas líneas celulares.

Resultados.

El ligante **HL**₁ se preparó mediante una reacción de condensación entre la N-feniletildiamina y la 1-fenil-1,3-butanodiona; los experimentos de RMN sugieren que el isómero ceto-amina existe en solución. Del intercambio del átomo de O por S, a través del tratamiento con el reactivo de Lawesson, se obtiene en forma de cristales color naranja el ligante **HL**₂ (Esquema 1). Su caracterización se llevó a cabo por las técnicas comunes de análisis, RMN, IR, y difracción de rayos X de monocristal.



Esquema 1. Síntesis general de los ligantes **HL**₁ y **HL**₂

Los complejos alquilo de Pd(II) y Pt(II) con fórmula $[M(CH_3)(\kappa^3-L_2)]$ (donde $M=Pd$, **2**; $M=Pt$, **4**) (Esquema 2), se obtuvieron mediante la reacción de protonación del correspondiente dimetil-complejo con fórmula $[M(Me)_2(L')]$ ($M=Pd$, $L'=TMEDA$; $M=Pt$, $L'=NBD$) con un equivalente de **HL**₂. El análisis por RMN nos ha permitido establecer su naturaleza estructural; adicionalmente, sus estructuras han sido corroboradas por rayos X de monocristal, (Figura 1) observando que presentan geometría plano cuadrada distorsionada.

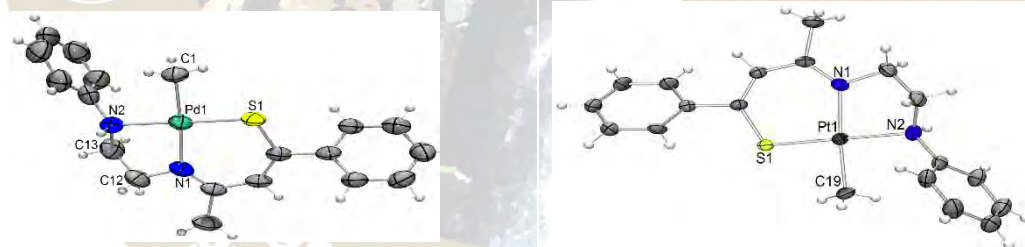
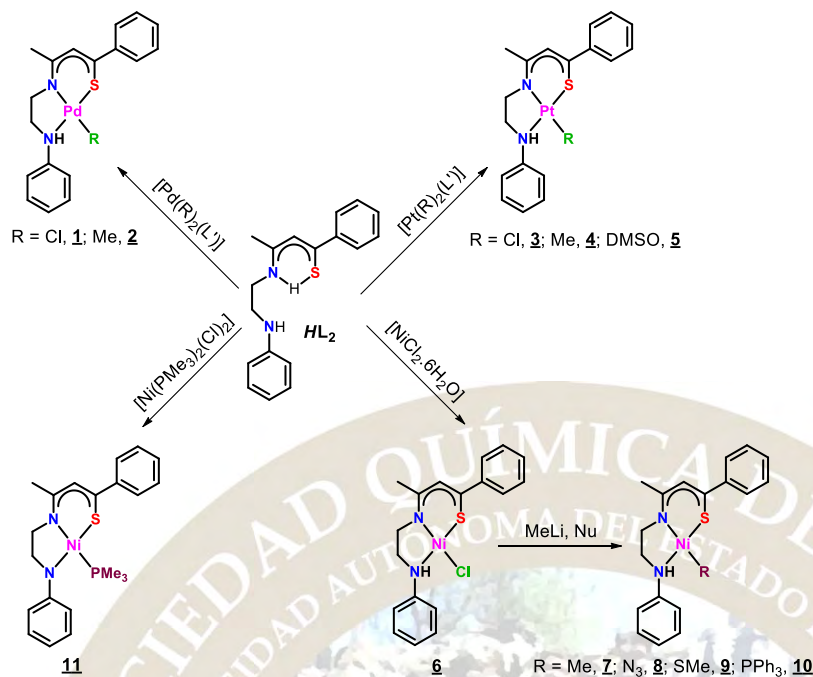


Figura 1. Diagramas ORTEP con elipsoides al 50% de probabilidad electrónica de los complejos **2**, $[Pd(CH_3)(\kappa^3-L_2)]$ y **4**, $[Pt(CH_3)(\kappa^3-L_2)]$.

Por otro lado, para sintetizar el alquilo complejo de níquel análogo a los de paladio y platino discutidos anteriormente, fue necesario preparar inicialmente el cloro complejo de níquel **6**, $[Ni(Cl)(\kappa^3-L_2)]$, mediante la reacción de **HL**₂ con $[NiCl_2 \cdot 6H_2O]$ en presencia de una base. El posterior tratamiento de **6** con un equivalente de MeLi, a baja temperatura conduce a la formación de **7**, $[Ni(CH_3)(\kappa^3-L_2)]$. Estos complejos han sido caracterizados mediante RMN e IR; la estructura del complejo **6** ha sido corroborada por estudios de difracción de rayos X de monocristal.



Esquema 2. Rutas sintéticas para complejos organometálicos y de coordinación **1-11**, conteniendo el ligante **HL₂**.

Con la idea de hacer una comparación de los metil complejos con los análogos cloro complejos, nos dimos a la tarea de preparar los cloro complejos de paladio y platino con fórmula $[M(Cl)(\kappa^3-L_2)]$, ($M=Pd$ (**1**), $M=Pt$ (**3**)) (Esquema 2) mediante la reacción de los cloruros de partida $[M(Cl)_2(L')]$ ($M=Pd$, $L'=COD$; $M=Pt$, $L'=(DMSO)_2$), con un equivalente del ligante **HL₂**, utilizando exceso de KOH. Con respecto a los complejos de platino, se encontró que la base tiene un papel importante, ya que el utilizarla de manera equimolar o en exceso conduce a complejos diferentes. Así cuando la reacción se lleva a cabo en cantidades estequiométricas 1:1, se produce el complejo $[Pt(Cl)(\kappa^3-L_2)]$ **3**, mientras que, con un exceso de base, se obtiene el compuesto $[Pt(DMSO)(\kappa^3-L_2)]$ **5** con la doble desprotonación del ligante. Todos los productos anteriormente mencionados se caracterizaron por RMN, IR y análisis elemental.

Los complejos **8**, **9** y **10**, ver Esquema 2, se sintetizaron a través de la reacción de **6** con NaN_3 , $NaSMe$ y $PPh_3/NaBPh_4$, respectivamente. El complejo **11** se preparó mediante la reacción de **HL₂**, con $[NiCl_2(PMe_3)_2]$ y un exceso de KOH, con lo cual se logró la doble desprotonación del ligante. Estos complejos han sido caracterizados en su totalidad por RMN y las estructuras de los complejos **8** y **10** se han corroborado por difracción de rayos X de monocristal. En la figura 2 se recoge el diagrama ORTEP de éstos.

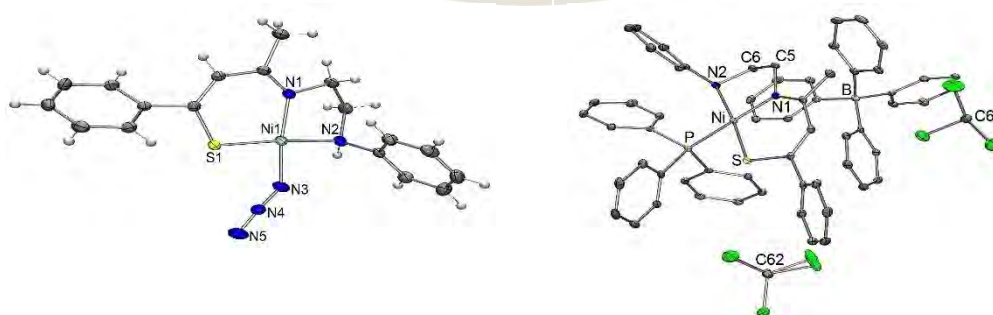


Figura 2. Diagramas ORTEP con elipsoides al 50% de probabilidad electrónica de los complejos **8**, $[\text{Ni}(\text{N}_3)(\kappa^3\text{-L}_2)]$ y **10**, $[\text{Ni}(\text{PPh}_3)(\kappa^3\text{-L}_2)]^+ \text{BPh}_4^-$.

Conclusiones.

Se obtuvo una serie de complejos de elementos del grupo 10 conteniendo ligantes tridentados N,N,S-donadores de tipo *SacNac*: metil complejos, cloro complejos y complejos iónicos. El ligante tridentado puede actuar de manera aniónica o dianiónica, dependiendo de las condiciones de reacción. Todos ellos se caracterizaron por las técnicas espectroscópicas y analíticas comunes, y algunos de ellos por difracción de rayos X de monocristal.

Agradecimientos.

Los autores agradecen a la SEP, “Integración de Redes Temáticas de Colaboración Académica 2015” por el apoyo otorgado para la realización de este proyecto, y al Conacyt por la beca otorgada.

Bibliografía.

- [1] Balder A. and Linder E., *Coord. Chem. Rev.*, **1991**, 108, 27.
- [2] T. Sasamori, T. Matsumoto, N. Takeda and N. Tokitoh, *Organometallics*, **2007**, 26, 3621–3623.
- [3] (a) J. L. Corbin, *Syn. React. Inorg. Metal-Org. Chem.* **1974**, 4, 347-354. (b) G. I. Zharkova and I. A. Baidina, *Russ. J. Coord. Chem.*, **2009**, 35, 36–41. (c) D. Jones, K. Cavell and W. Keim, *J. Mol. Cat. A: Chem.*, **1999**, 138, 37–52.
- [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**, 3, 874–879.
- [5] In Bioactive Molecules, “*Metalloproteins: Chemical Properties and Biological Effects*”, S. Otsuka and T. Yamanaka, Eds., Elsevier, **1998**, vol. 8, 311-317.
- [6] In Encyclopedia of Inorganic Chemistry, R.B. King, John Wiley & Sons Ltd.: Chichester, UK, **2011**; Chap 1, pp 1-10.
- [7] B. Rosenberg, L. Van Camp, J.E. Trosko, V.H. Mansour, *Nature*, **1969**, 222, 385.

COMPLEJOS DE IRIDIO(I) E IRIDIO(III) CON LIGANTES DE TIPO B-CETOIMINATOS Y B-TIOCETOIMINATOS.

Crispin Cristóbal,¹ Jesús Rangel G.,¹ Gerardo González G.,¹ Veridiana Reyes Z.,¹ José C. Alvarado M., Verónica Salazar,² Jorge A. López.*¹

¹Departamento de Química. División de Ciencias Naturales y Exactas. Universidad de Guanajuato. Campus Guanajuato.

Calle Noria Alta s/n. 36050. Guanajuato, Guanajuato, México.

²Centro de Investigaciones Químicas, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, Carretera Pachuca-Tulancingo Km 4.5, 42184, Mineral de la Reforma, Hidalgo, México

crispin39@hotmail.com.

Resumen.

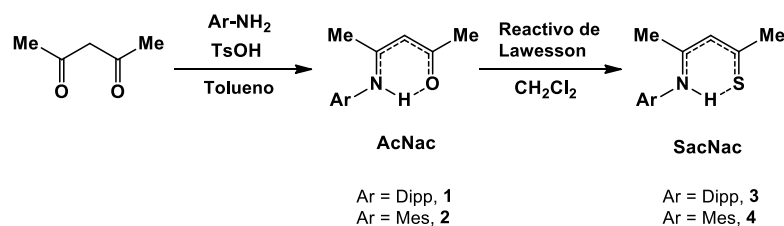
En el presente trabajo se muestra la reactividad de complejos de Ir(I) e Ir(III) hacia ligantes de tipo β-cetoiminatos (**AcNac**) y β-tiocetoiminatos (**SacNac**) donde ArNC(Me)CHC(Me)L; L = O, S; Ar = Dipp, Mes. Se han observado que los ligantes son potencialmente bidentados en las especies plano cuadradas [Ir(κ²-**AcNac**)(cod)] y [Ir(κ²-**SacNac**)(cod)] de Ir(I), y en especies de Ir(III) se favorecen los complejos octaédricos [Ir(H)(κ²-**SacNac**)₂(PPh₃)], [Ir(H)(κ³-**SacNac**)(PPh₃)₂] y [Ir(H)(κ¹-**SacNac**)₂(PPh₃)₃Cl]Cl, donde los ligantes **SacNac** presentan además modos coordinación κ¹ y κ³.

Introducción.

Los ligantes β-dicetonatos (**AcAc**) y β-diiminatos (**NacNac**) se han usado ampliamente en química de coordinación y organometálica.¹ Los segundos se han modificado en mayor medida, tanto estérica como electrónicamente, logrando con ello estabilizar complejos que demuestran propiedades fotoquímicas, estados de oxidación, números de coordinación, geometrías estructurales, reactividad o tipos de enlace inusuales.²⁻⁵ La sustitución de los átomos donadores ha conducido a la formación de una gran variedad de ligantes, como ejemplo es posible mencionar a los β-ditionatos (**SacSac**), que presentan actividad catalítica en la oligomerización de propileno,⁶ y los ligantes β-cetofosfonatos (**AcPac**), de reciente creación por el grupo de Tokitoh.^{7,8} Precisamente, esa combinación de un átomo duro con uno blando presentes en los ligantes **AcPac**, es lo que ha motivado el desarrollo reciente de nuestra investigación sobre los ligantes β-tiocetoiminatos (**SacNac**).⁹ En este trabajo se presenta la reactividad de los ligantes β-cetoiminatos (**AcNac**) y β-tiocetoiminato (**SacNac**) hacia complejos organometálicos Ir(I) e Ir(III).

Resultados.

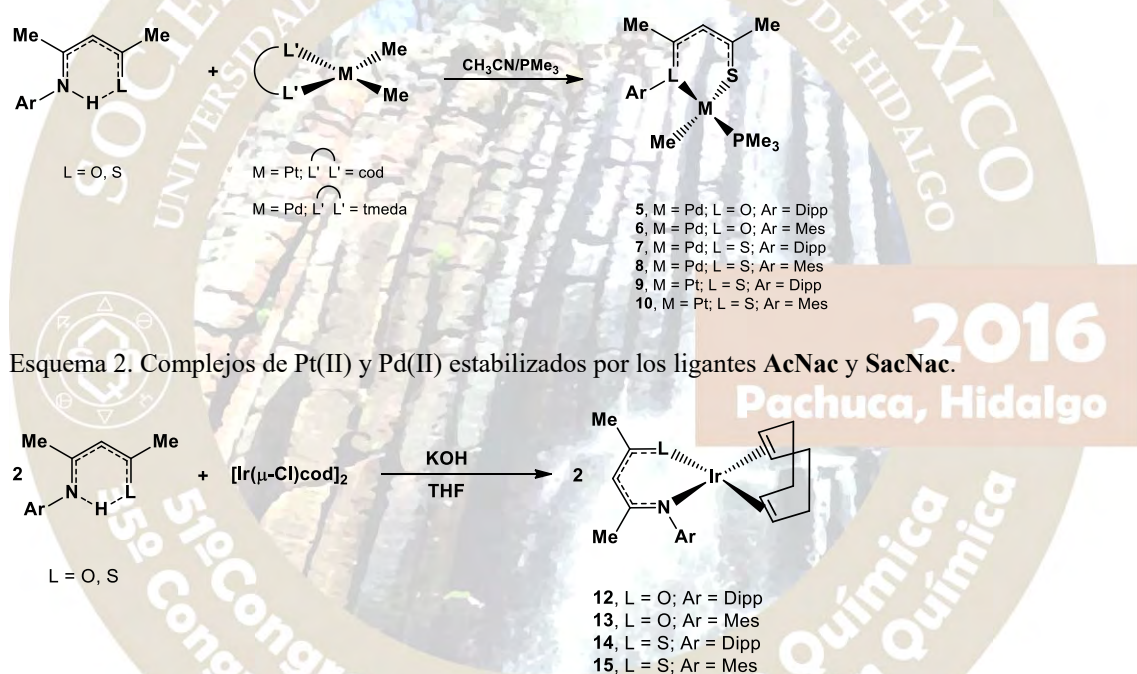
La preparación de los ligantes **AcNac**, **1** y **2**, que contienen átomos donadores de N y O, se realizó mediante la reacción de condensación entre una amina primaria y acetilacetona. La posterior sustitución del átomo de oxígeno por azufre se efectúa mediante la reacción con el reactivo de Lawesson,¹⁰ dando lugar a los correspondientes ligantes de tipo **SacNac**, **3** y **4**.



Esquema 1. Síntesis general de los ligantes **AcNac** y **SacNac**

Recientemente, nuestro grupo de trabajo reportó la síntesis y la caracterización de alquil complejos de paladio (II) y platino (II) conteniendo los ligandos **1-4**,⁹ con un ligante bidentado como 1,5-ciclooctadieno, cod; o tetrametiletildiamina, tmeda; y en presencia de trimetilfosfina, PMe_3 , como se muestra en el Esquema 2. Los ligandos bidentados permanecen enlazados al metal a través de los átomos de nitrógeno y oxígeno, o azufre según sea el caso, independientemente de la característica estérica de los sustituyentes aromáticos estudiados.

Cuando los ligandos **1** y **2** se hacen reaccionar con el dímero de Ir(I) $[\text{Ir}(\mu\text{-Cl})\text{cod}]_2$, **11**, suceden compartimientos similares, de tal manera que las reacciones conducen a la formación de los complejos **12-15**, cuyas estructuras propuestas en base a los datos espectroscópicos se muestran en el Esquema 3. Estas especies, cuya geometría de Iridio(I) con los ligandos es plano-cuadrada, son estables en estado sólido, y estructuralmente mantienen al ligante coordinado de la misma forma que se ha observado en complejos de Pd(II) y Pt(II).⁹ Además, una molécula del ligante cod estabiliza la estructura en todos los casos presentados, ya sea el ligante N,O (en las especies **12** y **13**) o N,S donador (en las especies **14** y **15**). La estructura propuesta para estos compuestos fue confirmada mediante estudios de difracción de rayos X de monocristal para el compuesto **14** (Figura 1), en donde se pone de manifiesto la geometría y el modo de coordinación $\kappa^2\text{-N,S}$ del ligante.



Esquema 3. Síntesis de los complejos tipo $[\text{Ir}(\text{SacNac})(\text{cod})]$.

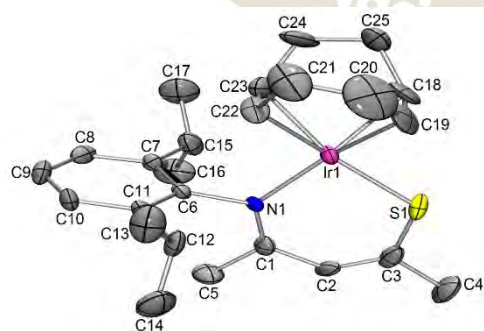
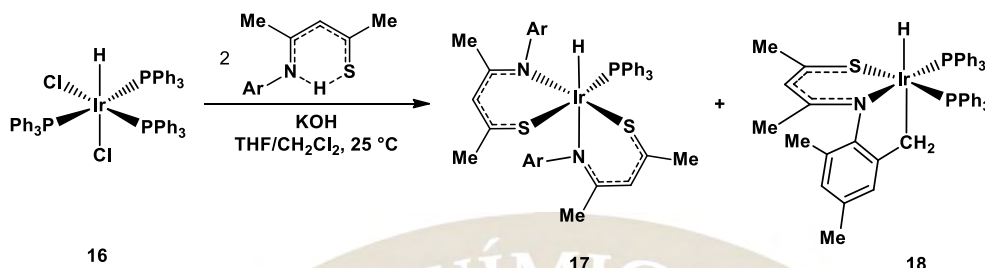


Figura 1. Diagrama ortep con elipsoides al 50% de probabilidad del complejo **14**.

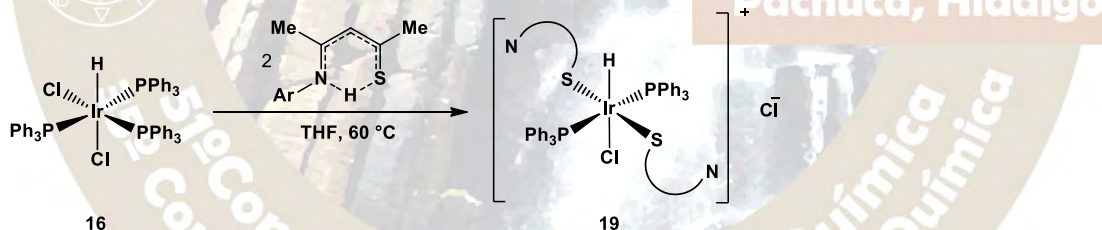
En contraste con Ir(I), la reactividad mostrada por los ligantes **AcNac** y **SacNac** resultó ser diferente hacia Ir(III). De esta manera, mientras que los ligantes **AcNac** no reaccionan con $[\text{Ir}(\text{H})(\text{Cl})_2(\text{PPh}_3)_3]$, **16**,¹¹ el ligante **SacNac** **4**, si lo hace, obteniéndose de manera mayoritaria las especies de Ir(III), **17** y **18**, que se muestran en el Esquema 4.



Esquema 4. Coordinación κ^2 -N,S y κ^3 -C,N,S del ligante **SacNac** en **17** y **18**, respectivamente.

Ambas especies de tipo hidruro son sensibles al aire, mientras que en disolución evolucionan con el tiempo a nuevas especies aún sin caracterizar. El complejo **17** está formado por dos moléculas del ligante **SacNac** unidas al centro metálico, mientras que un hidruro y una molécula de trifenilfosfina completan el número de coordinación 6 del iridio. Por su parte en **18**, además de la coordinación del ligante a través de los átomos N,S donadores, se produce la activación C—H de un grupo metilo del sustituyente aromático mesitilo, dando como resultado un modo de coordinación κ^3 sobre el metal. En la formación de estas especies de Ir(III), el hidróxido de potasio utilizado favorece tanto la desprotonación del ligante en la posición NHS como en el desplazamiento de los átomos de cloro del material de partida; cabría esperar entonces, un comportamiento diferente de la reacción en ausencia de esta base.

Efectivamente, los resultados han demostrado un comportamiento diferente cuando se hace la reacción de **16** con dos equivalentes del ligante **SacNac**, dando como resultado la formación de la especie **19** que se muestra en el Esquema 5.



Esquema 5. Coordinación κ^1 del ligante **SacNac** en **19**.

La característica principal del hidruro **19** es que contiene dos ligantes **SacNac** protonados y ambos coordinados al metal de manera monodentada mediante átomos de azufre. Además, dos grupos PPh_3 localizados entre ellos en posición *trans*, junto con un hidruro y un átomo de cloro ocupan la esfera de coordinación del iridio, mientras que un segundo átomo estabiliza la carga del metal en su forma de ion cloruro.

Conclusión.

Ambos ligantes **AcNac** y **SacNac** son capaces de estabilizar complejos de iridio(I) en donde el cod completa la esfera de coordinación del metal. Mientras que los ligantes **AcNac** no reaccionan con el complejo $[\text{Ir}(\text{H})(\text{Cl})_2(\text{PPh}_3)_3]$ para formar especies de iridio(III) bajo las condiciones de estudio, los ligantes **SacNac** experimentan una mayor reactividad, e incluso un proceso de activación C—H intramolecular.

Bibliografía.

- (1) Bourget-Merle, L.; Lappert, M. F.; Severn, J. R. *Chem. Rev.* **2002**, *102* (9), 3031–3066.
- (2) Feldman, J.; McLain, S. J.; Parthasarathy, A.; Marshall, W. J.; Calabrese, J. C.; Arthur, S. D. *Organometallics* **1997**, *16* (8), 1514–1516.
- (3) Holland, P. L.; Cundari, T. R.; Perez, L. L.; Eckert, N. A.; Lachicotte, R. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124* (48), 14416–14424.
- (4) Pffirmann, S.; Limberg, C.; Herwig, C.; Stöber, R.; Ziemer, B. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2009**, *48* (18), 3357–3361.
- (5) Zhang, D.; Jin, G. X.; Weng, L. H.; Wang, F. *Organometallics* **2004**, *23* (13), 3270–3275.
- (6) Carlini, C.; Marchionna, M.; Patrini, R.; Raspolli Galletti, A. M.; Sbrana, G. *Appl. Catal. A Gen.* **2001**, *207* (1-2), 387–395.
- (7) Sasamori, T.; Matsumoto, T.; Takeda, N.; Tokitoh, N. *Organometallics* **2007**, *26* (15), 3621–3623.
- (8) Sasamori, T.; Matsumoto, T.; Tokitoh, N. *Polyhedron* **2010**, *29* (1), 425–433.
- (9) 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**, *3*, 874–879.
- (10) Jesberger, M.; Davis, T. P.; Barner, L. *Synthesis (Stuttg.)* **2003**, No. 13, 1929–1958.
- (11) Landau, S. E.; Groh, K. E.; Lough, A. J.; Morris, R. H. *Inorg. Chem.* **2002**, *41* (11), 2995–3007.

Agradecimientos.

Se agradece a la “Integración de Redes Temáticas de Colaboración Académica 2015 SEP” por el apoyo otorgado para la realización de este trabajo, y al CONACyT por la beca posdoctoral 2015-2016.

2016
Pachuca, Hidalgo

VISIBLE LIGHT PROMOTED Au(I)-Au(III) OXIDATION IN TRIAZOL-5-YLIDENE COMPLEXES

Daniel Mendoza-Espinosa,^a Guillermo E. Negrón Silva,^a Alejandro Álvarez Hernández^b, Oscar R. Suárez Castillo

a) Departamento de Ciencias Básicas, Universidad Autónoma Metropolitana-Azcapotzalco, Avenida San Pablo No. 180, México D.F., 02200, México.

b) Área Académica de Química, Universidad Autónoma del Estado Hidalgo, Carretera Pachuca-Tulancingo Km. 4.5, Mineral de la Reforma, Hidalgo, México

Email: gns@correo.azc.uam.mx

Abstract

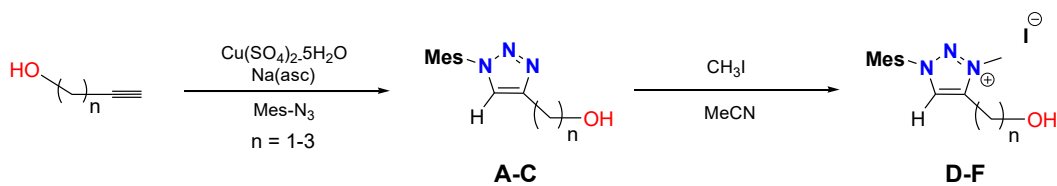
Reaction of triazolium salt precursors $[\text{MIC}(\text{CH}_2)_n\text{-H}^+]\text{I}^-$ ($n = 1-3$) with potassium hydride (KH) and $\text{AuCl}(\text{SMe}_2)$ generates the mononuclear mesoionic carbene gold(I) complexes of the type $\text{MIC}(\text{CH}_2)_n \cdot \text{AuI}$. Visible light exposure of chloroform solutions of the latter complexes promotes a spontaneous disproportionation process rendering gold(III) complexes of the type $[\{\text{MIC}(\text{CH}_2)_n\}_2 \cdot \text{AuI}_2]^+\text{I}^-$. Both the Au(I) and Au(III) complex series were tested in the catalytic hydroazination of terminal alkynes using hydrazine as nitrogen source.

Introduction

The renaissance of organometallic gold chemistry was initially associated with catalysis using the Au(0)/Au(I) redox couple.¹ More recently, the Au(I)/Au(III) couple has seen increase use in catalysis, with particular effectiveness in oxidative coupling of non-activated arenes.² Organogold chemistry is finding increasing utility in a range of catalytic and biomedical applications.³ Many of the complexes used in these applications contain gold ions in either the +1 or +3 oxidation state and are stabilized with phosphine-based or N-heterocyclic carbene (NHC)-based ligands.⁴ The Au complexes supported by NHCs, in particular, have been widely studied for their abilities to facilitate C–C, C–O, and C–N bond-forming reactions as well as for their potential to function as anticancer, antiarthritis, and antibacterial agents.⁵ While the majority of literature reports describing the chemistry of Au–NHC complexes involve gold ions in the +1 oxidation state, recent attention has been directed toward Au(III)–NHC complexes.⁶ Due to the high redox potential of the Au(I)/Au(III) couple ($E_0 = +1.41$ V), the oxidation of Au(I) in most cases has been achieved by adding external oxidants such as fluorinating or hypervalent iodine reagents or via treatment of the corresponding Au(I) complex with Cl_2 , Br_2 , or I_2 .⁷ For comparison, more direct syntheses that utilize a Au(III) precursor (e.g., KAuCl_4) typically require specially designed NHC ligands. Recently a new family of carbenes named mesoionic carbenes (MICs) has been discovered.⁸ Experimental and theoretical data indicates that MICs are stronger donors than classical NHCs opening a new alternative of ligands for highly stable gold (I-III) complexes. In the present work we will describe the one pot synthesis of Au(I)-MIC complexes and their mild visible light conversion to cationic gold(III) complexes. This unprecedented room temperature one step redox transformation will be discussed along with the structural diversity in solution and solid state. Preliminary catalytic activities of the Au(I)-MIC and Au(III)-MIC complexes in dihydroazination of terminal alkynes using parent hydrazine will be discussed.

Results and discussion

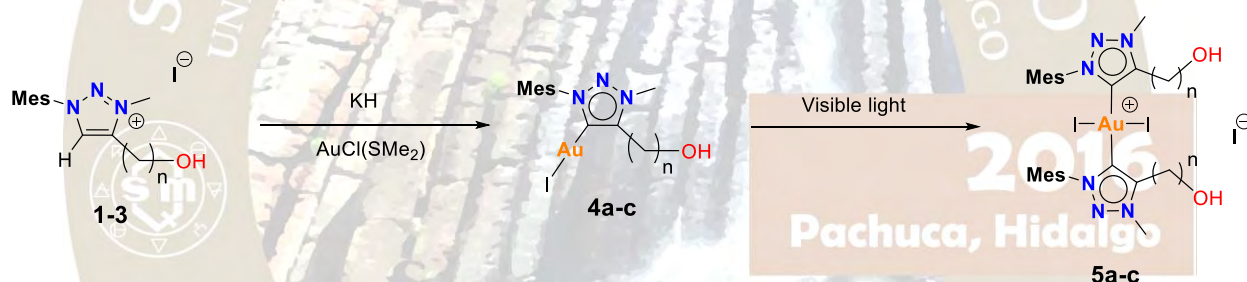
The preparation of the triazolium salts **D-F** was performed according to Scheme 1. The first step involves the copper catalyzed cycloaddition of the proper alkyne with mesityl azide in acetonitrile at 100°C providing triazoles **A-C** in good yields (87-93%). Further treatment of the latter precursors with excess methyl iodide, delivers the expected triazolium salts **1-3** obtained after recrystallization of the crude materials with acetonitrile/diethyl ether (83-89% yields). All compounds were characterized by NMR spectroscopy, FT-IR, UV-Vis, and elemental analysis.



Scheme 1 Synthesis of triazolium salts **D-F**.

Formation of the desired salts was easily monitored by the emergence of a new signal in the ^1H NMR spectrum at ca. δ 4.5, indicating methylation of the triazolyl moiety (at N-3). Most of the other resonances in the ^1H NMR spectrum shift only slightly, with the exception of the now-acidic triazolium proton, which moves to higher frequency (ca. δ 9.0 ppm). The salts were also analyzed in solid state by X-Ray crystallography (Figure 1).

The initial exploration on the coordination capabilities of salts **D-F** was carried out by its “one pot” reaction with KH and $\text{AuCl}(\text{SMe}_2)$ (Scheme 2). After work up the products were obtained in good yields (85-92%) as white crystalline powders. NMR spectroscopy studies confirmed the formation of the expected Au(I)-MIC complexes **4a-c** by the disappearance of the acidic CH^+ proton in the ^1H nucleus and the observation of a low field signal around 173 ppm in ^{13}C NMR. Interestingly, after the preparation of the NMR samples in CDCl_3 and exposure of the solutions to visible light, we observed that complexes **4a-c** underwent a color change from colorless to deep red along with the formation of a small amount of grey solid. Further analysis of the NMR samples showed the presence of new carbene peaks at ca. 160 ppm in mixture with a small amount of free MIC. Purification of this new species by column chromatography unveiled the formation of



Au(III) complexes of the type $[\{\text{MIC}(\text{CH}_2)_n\}_2 \cdot \text{AuI}_2]^+\text{I}^-$ (Scheme 2).

Scheme 2 Synthesis of Au(I) complexes **4a-c** and Au(III) complexes **5a-c**.

Confirmation of the structural features of complexes of the type **5** was achieved by the X-ray analysis of complex **5a**. The molecular structure of **5a** depicted in Figure 1 shows a cationic gold center coordinated to two iodine atoms and two MIC ligands in an overall square planar geometry. The Au-C and Au-I bond distances are 2.024(8) and 2.617(9) Å, respectively, both similar to reported MIC-Au-I complexes.⁹

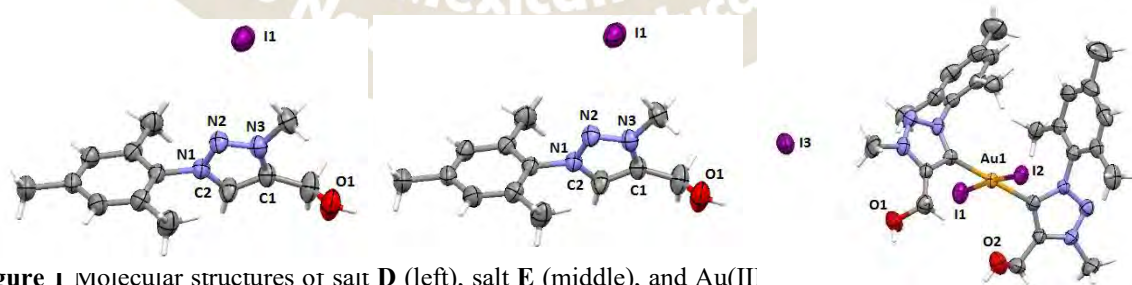


Figure 1 Molecular structures of salt **D** (left), salt **E** (middle), and Au(III) shown at 50% of probability.

Driven by environmental and industrial concerns, the development of sustainable methodologies providing clean and selective synthetic transformations has risen over the years to become a major research challenge. In this context, the development of atom-efficient routes to carbon–nitrogen containing products using

readily accessible bulk materials such as parent hydrazine is of special interest. However, NH_2NH_2 is a strong reducing agent, which can induce the formation of inactive metal(0), or lead to the formation of inert Werner complexes. Consequently, very few examples of catalytic reactions involving this reagent have been reported. Lundgren, Stradiotto, and Buchwald et al. have demonstrated that Pd- and Cu-catalysed cross-coupling of hydrazine with aryl chlorides and tosylates was possible providing the use of an electron rich bulky P-ligand.

Based on the positive results observed in the hydrohydrazination of unactivated alkynes and allenes promoted by cationic (NHC)Au(I) complexes, we decided to test our Au(I) and Au(III) MIC series in the hydroazination of terminal alkynes.

Optimization of the reaction was performed using a stoichiometric mixture of parent hydrazine and phenylacetylene as a model substrate, at 45 °C for 4 h with 3 mol% of complexes **4a-c** and **5a-c**. From the series the best results were obtained using complex **5c** (74% yield) and complex **4c** in the presence of 3 mol% AgSbF_6 (97% yield).

Having identified the best catalytic mixture as complex **4c** (3 mol%) and AgSbF_6 (3 mol%) we then evaluated the scope of the reaction with a broad range of terminal aryl alkynes and parent hydrazine to yield the hydrazones **6a-f** in good to excellent yields (Table 1). During our study we observed the formation of trace amounts of products resulting from a bishydrohydrazination reaction. These compounds also known as azines have been used as synthetic intermediates, and recently received much attention due to their interesting physical and biological properties. Under the standard catalytic conditions and using half equivalent of parent hydrazine we were able to obtain the corresponding azines **7a-c** in good yields after purification by chromatographic column (Table 2).

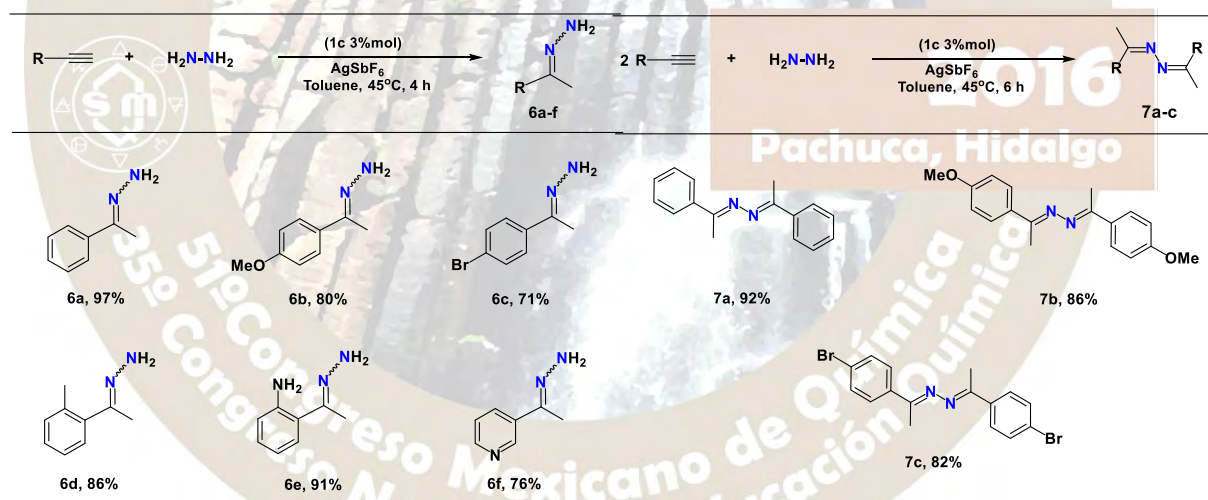


Table 1

Table 2

Conclusions

In conclusion we report the facile preparation of a series of $\text{MIC}(\text{CH}_2)_n\cdot\text{AuI}$ complexes by the one-pot reaction of the triazolium precursors $[\text{MIC}(\text{CH}_2)_n\text{-H}^+]\text{I}^-$ ($n = 1-3$) with potassium hydride (KH) and $\text{AuCl}(\text{SMe}_2)$. Visible light exposure of chloroform solutions of the latter gold(I) complexes results in a spontaneous oxidation process rendering gold(III) complexes of the type $[\{\text{MIC}(\text{CH}_2)_n\}_2\cdot\text{AuI}_2]^+\text{I}^-$ through a disproportionation route. All complexes have been characterized in solution and solid state and both the **Au(I)** and **Au(III)** complex series were tested in the catalytic hydroazination of terminal alkynes using hydrazine as nitrogen source. From the catalytic conversions, we can observe that although both the **Au(I)**

and Au(III) complexes are successful to generate the hydroazination products, complex **4c** together with AgSbF₆ as additive display the best performance of the series.

References

- [1] Teles, J. H.; Brode, S.; Chabanas, M. *Angew. Chem., Int. Ed.* **1998**, *37*, 1415.
- [2] Kar, A.; Mangu, N.; Kaiser, H. M.; Beller, M.; Tse, M. K. *Chem. Commun.* **2008**, 386.
- [3] Glorius, F., Ed. *N-Heterocyclic Carbenes in Transition Metal Catalysis*; Springer-Verlag: Berlin, **2007**.
- [4] Ball, L. T.; Lloyd-Jones, G. C.; Russell, C. A. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 254.
- [5] a) Nolan, S. P., Ed. *N-Heterocyclic Carbenes in Synthesis*; Wiley-VCH: Weinheim, Germany, **2006**. b) Marion, N.; Nolan, S. P. *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 1776–1782. c) Hahn, F. E.; Jahnke, M. C. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2008**, *47*, 3122–3172.
- [6] Gaillard, S.; Slawin, A. M. Z.; Bonura, A. T.; Stevens, E. D.; Nolan, S. P. *Organometallics* **2010**, *29*, 394–402.
- [7] Liu, W.; Bendorf, K.; Proetto, M.; Abram, U.; Hagenbach, A.; Gust, R. *J. Med. Chem.* **2011**, *54*, 8605–8615.
- [8] Guisado-Barrios, G.; Bouffard, J.; Donnadiou, B.; Bertrand, G. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2010**, *49*, 4759–4762.
- [9] Mendoza-Espinosa, D.; Gonzalez-Olvera, R.; Negrón-Silva, G. E.; Angeles-Beltrán, D.; Suarez-Castillo, O. R.; Alvarez-Hernández, A.; Santillan, R. *Organometallics*, **2015**, *34*, 4529–4542.



2016
Pachuca, Hidalgo

51° Congreso Mexicano de Química
35° Congreso Nacional de Educación Química

QUÍMICA SUPRAMOLECULAR(QSML)

SÍNTESIS MECANOQUÍMICA Y CARACTERIZACIÓN DE UN COCRISTAL FARMACÉUTICO DE TEOFILINA CON UN FENILÉN BIS-CARBAMATO

González-González, J. S.,¹ Zúñiga-Lemus, O.,¹ Martínez-Martínez, F. J.,² Magaña-Vergara, N. E.,² Mendoza-Barraza, S.²

¹Instituto de Farmacobiología, Universidad de la Cañada, Carretera Teotitlán - San Antonio Nanahuatipán Km 1.7 s/n, Teotitlán de Flores Magón, Oax. México, C.P. 68540, ²Facultad de Ciencias Químicas, Universidad de Colima, Km 9 Carretera Colima-Coquimatlán, C.P. 28400, Coquimatlán, Col. juan_saulo@unca.edu.mx

Los cocrystal farmacéuticos han surgido como una alternativa en el control y eliminación de los problemas que presentan los ingredientes farmacéuticos activos. En este trabajo se reporta la síntesis mecanoquímica y la caracterización (espectroscopía de infrarrojo, resonancia magnética nuclear ¹³C CP/MAS, difracción de rayos X de polvos y de monocristal) de un cocrystal farmacéutico de teofilina con el 1,3-fenilén bis-carbamato de difenilo.

Introducción

Los cocrystal farmacéuticos han surgido como una alternativa en el control y eliminación de los problemas que presentan los ingredientes farmacéuticos activos (IFA's), como solubilidad, higroscopicidad, velocidad de disolución, polimorfismo y otras de origen tecnológico que afectan a la industria farmacéutica.

Los cocrystal farmacéuticos son definidos como materiales cristalinos constituidos por un IFA y uno o más formadores de cocrystal (coformador), los cuales son sólidos a temperatura ambiente¹.

Los cocrystal farmacéuticos se preparan principalmente por métodos en solución y por métodos en estado sólido. Los métodos en solución consisten en mezclar cantidades equimolares del IFA y del formador en un disolvente adecuado, con la finalidad de que al evaporarse el disolvente se obtengan los cocrystal. Los métodos sólidos son una aplicación de la síntesis mecanoquímica y consisten en moler en un mortero o en un molino, cantidades equimolares del IFA y del formador. Una modificación de esta técnica consiste en agregar gotas de algún disolvente al momento de hacer la molienda².

La teofilina es un fármaco de comprobada acción antiasmática, eficaz en la obstrucción crónica reversible de las vías aéreas. Su uso se ha visto incrementado en los últimos años, enfocado actualmente al tratamiento preventivo del asma crónico. No obstante, presenta problemas de solubilidad (poco soluble), por lo cual su administración como aminofilina (teofilina-etilendiamina en una relación 2:1) puede favorecer la solubilidad en agua, sin embargo, la etilendiamina puede inducir varias reacciones alérgicas en muchos pacientes.

El grupo orgánico carbamato constituye un motivo estructural clave en muchos fármacos y profármacos³. Este grupo orgánico permiten formar interacciones no covalentes por puentes de hidrógeno, lo que los vuelve atractivos para el estudio de sistemas huésped-receptor⁴. Tratando de aprovechar esta capacidad de reconocimiento molecular, en este trabajo se reporta la síntesis mecanoquímica y la caracterización de un cocrystal farmacéutico de teofilina con el 1,3-fenilén bis-carbamato de difenilo (Figura 1).

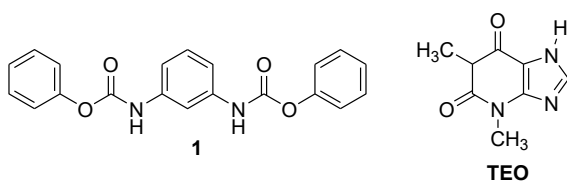
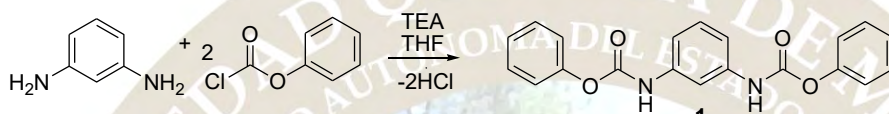


Figura 1. Compuestos utilizados.

Metodología

Síntesis del 1,3-fenilen bis-carbamato de fenilo **1**

A una solución de 1,3-fenilendiamina (1g, 9.25 mmol) (esquema 1) en tetrahidrofurano (THF) (20 ml) y trietanolamina (TEA) (2.58 ml, 18.5 mmol) con vigorosa agitación y en baño de hielo, se le adicionó gota a gota 2.3 ml de clorocarbato de fenilo (2.30 ml, 18.5 mmol). La mezcla se dejó agitando durante 2 horas a temperatura ambiente y se filtró al vacío. El líquido filtrado con THF se dejó evaporar y se obtuvo un sólido que fue solubilizado en metanol y se filtró al vacío para separar los sólidos insolubles. La solución de metanol se evaporó para obtener como producto final, cristales transparentes.



Esquema 1. Síntesis del 1,3-fenilen bis-carbamato de difenilo **1**.

Síntesis mecanoquímica del cocrystal **1-TEO**

En un mortero de porcelana el agente cocrystalizante **1** y teofilina (**TEO**) en relación molar 1:1 se muelen durante un minuto. Antes de la molienda se adicionan 0.5 ml de diclorometano; al final de la molienda se recoge el polvo en el centro del mortero. Se repite el ciclo de molienda de un minuto con diclorometano hasta completar 5 minutos de molienda. Al final se obtuvo un polvo (**1-TEO**) que fue analizado por las técnicas de espectrofotometría de infrarrojo (IR) y difracción de rayos X de polvos y resonancia magnética nuclear de sólidos CP/MAS; y que se disolvió con la finalidad de obtener cristales adecuados para difracción de rayos X de monocristal.

Espectroscopia de IR

Los espectros IR del agente cocrystalizante **1** y de **TEO** fueron obtenidos por separado, posteriormente se obtuvo el espectro IR del producto de la mezcla **1-TEO** con el fin de observar si existe interacción entre ambos componentes, viendo si hay desplazamientos en las bandas de los grupos funcionales que actúan como sitios de reconocimiento entre el agente cocrystalizante **1** y **TEO**.

Difracción de rayos X de polvos

Los difractogramas de polvos de las fases cristalinas del compuesto **1** y **TEO** se obtuvieron por separado y posteriormente de la mezcla **1-TEO**. La aparición de una fase cristalina diferente a la de los componentes por separado es indicativo de la interacción entre el agente cocrystalizante y el IFA.

Resonancia Magnética Nuclear de sólidos CP/MAS

Se obtuvieron los espectros de RMN de sólidos CP/MAS de ^{13}C del compuesto **1**, **TEO** y **1-TEO**. Los cambios en los desplazamientos químicos de **1-TEO** con respecto a las materia primas indican la formación del complejo en estado sólido.

Difracción de rayos X de monocristal

La mezcla **1-TEO** se solubilizó en una mezcla etanol:acetona 1:1. Una vez evaporado el disolvente se obtuvieron monocristales adecuados para difracción.

Resultados y discusión

Caracterización del compuesto **1**

El compuesto **1** se caracterizó por las técnicas de RMN de ^1H y ^{13}C en DMSO d_6 . Las señales características en RMN de ^1H fueron: el protón N-H en 10.28 ppm y los hidrógenos aromáticos en un rango que va de 7.24-7.84 ppm. Las señales de RMN de ^{13}C fueron: el carbono del grupo carbonilo en 153.0 ppm, mientras que los carbonos aromáticos se observaron en un rango que va de 108.5-149.9 ppm. El espectro de infrarrojo del compuesto **1** mostró la banda de estiramiento del grupo amino en 3297 cm^{-1} y la banda del grupo carbonilo en 1747 y 1697 cm^{-1} .

Caracterización del cocrystal **1-TEO**

El espectro de infrarrojo de la mezcla molida **1-TEO** mostró señales diferentes a la de los compuestos iniciales. La tabla 1 muestra los desplazamientos en las bandas de estiramiento de los grupos carbonilo y amino, sugiriendo la formación del complejo mediante una interacción del tipo $\text{N-H}\cdots\text{O}=\text{C}$.

Compuesto	N-H	C=O
Compuesto 1	3298	1747, 1696
TEO	3120	1705, 1662
1-TEO	3340, 3302, 3321	1725, 1706, 1637, 1611
1-TEO (cristal)	338, 3301, 3220	1722, 1704, 1637, 1610

Tabla 1. Frecuencias de estiramiento (cm^{-1}) de infrarrojo de la mezcla **1-TEO** y sus materias primas.

El espectro de RMN CP/MAS de ^{13}C de **1-TEO** (figura 2b) mostró cambios en los desplazamientos químicos de los grupos carbonilos con respecto a **TEO** y al compuesto **1** (tabla 2), debido a la formación de la interacción $\text{N-H}\cdots\text{O}=\text{C}$.

Compuesto	$-\text{CH}_3$	C=O
Compuesto 1	-----	155.8, 151.5
TEO	30.0	154.9, 150.9
1-TEO	31.7, 27.9	152.1, 149.9, 148.2

Tabla 2. Desplazamientos químicos (ppm) de RMN CP/MAS de ^{13}C de la mezcla **1-TEO** y sus materias primas.

El difractograma de polvos de la mezcla **1-TEO** (figura 2c) permitió confirmar la formación del cocrystal, ya que fue diferente al de las materias primas. La difracción de rayos X de monocristal permitió obtener información acerca de la estructura molecular del cocrystal **1-TEO**, en el que se observa la formación de la interacción $\text{N-H}\cdots\text{O}=\text{C}$ (figura 2d).

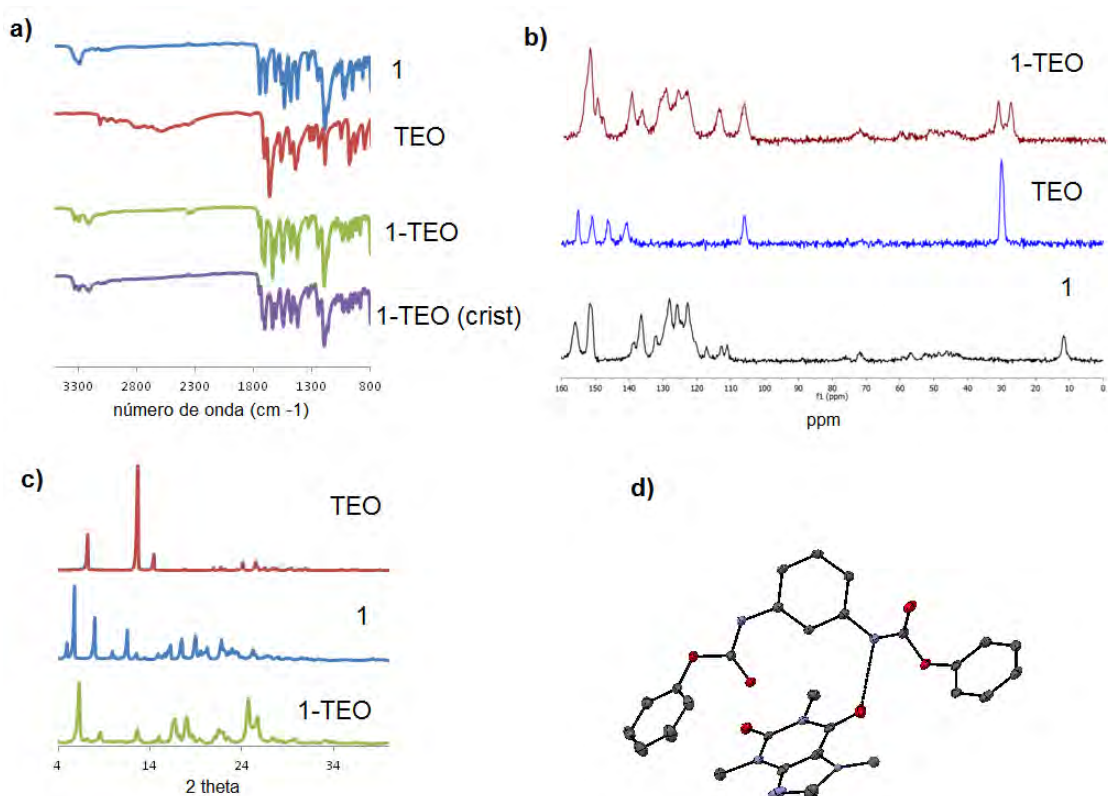


Figura 2. Caracterización del cocrystal **1-TEO**. a) espectroscopía de infrarrojo, b) RMN de ^{13}C de sólidos, c) difracción de rayos X de polvos y d) difracción de rayos X de monocristal.

Conclusiones

Se obtuvo un cocrystal farmacéutico a partir del 1,3-fenilen bis-carbamato de fenilo y teofilina, los cuales se mantienen unidos mediante interacciones $\text{N-H}\cdots\text{O}=\text{C}$, y se caracterizó por espectroscopía de infrarrojo, resonancia magnética nuclear de ^{13}C de sólidos, difracción de rayos X de polvos y difracción de rayos X de monocristal.

Referencias

- [1] Herrera-Ruiz, D. (2010). *Rev. Mex. Cienc. Farm.* **2010**. 41, 55-56.
- [2] Almarsson, Ö., & Zaworotko, M. J. *Chem. Comm.*, **2004**. 1889-1896.
- [3] Ghosh, A. K.; Brindisi, M. J. *Med. Chem.* **2015**. 58, 2895.
- [4] Osmialowsky, B.; Kolehmainen, E.; Ikonen S.; Valkonen, A.; Kwiatkowski, A.; Grell, I.; Haapaniemi, E. *J. Org. Chem.* **2012**. 77, 9609.

SÍNTESIS MECANOQUÍMICA DE COCRISTALES FARMACÉUTICOS DE CAFÉINA Y TEOFILINA CON BENCENDIOLES

González-González, J. S.,¹ Jiménez-López R.,¹ Zúñiga-Lemus, O.,¹ Hernández-Galindo M. C.,¹ Martínez-Martínez, F. J.,² González-Carrillo, G.,² Ortegón-Reyna, D.³

¹Instituto de Farmacobiología, Universidad de la Cañada, Carretera Teotitlán - San Antonio Nanahuatipán Km 1.7 s/n, Teotitlán de Flores Magón, Oax. México, C.P. 68540, ²Facultad de Ciencias Químicas, Universidad de Colima, Km 9 Carretera Colima-Coquimatlán, C.P. 28400, Coquimatlán, Col. ³Centro de Estudios Tecnológicos e Industriales y de Servicios No. 84, Concha Nacar No. 184, Residencial la Joya II, Salahua-Manzanillo, Colima, C.P. 28869, juan_saulo@unca.edu.mx

Los cocristales farmacéuticos están constituidos por un ingrediente farmacéutico activo y un formador. En este trabajo se reporta la síntesis mecanoquímica y la caracterización (espectroscopía de infrarrojo, resonancia magnética nuclear ¹³C CP/MAS, difracción de rayos X de polvos) y estructura molecular (DFT B3LYP/6-31G(d,p)) de nuevos cocristales farmacéuticos de teofilina y cafeína con bencendioles.

Introducción

Un ingrediente farmacéutico activo (IFA) es toda sustancia química o biológica utilizada en el tratamiento, la curación, la prevención o el diagnóstico de una enfermedad, o para evitar la aparición de un proceso fisiológico no deseado (Flórez et al., 1997). Algunos ingredientes activos farmacéuticos pueden presentar problemas de solubilidad, estabilidad, higroscopicidad, compactibilidad, polimorfismo, etc. Tal es el caso de las metilxantinas (teofilina, cafeína, teobromina). Para solucionar estos inconvenientes, se ha desarrollado una estrategia basada en la formación de cocristales farmacéuticos.¹

Los cocristales farmacéuticos pueden ser definidos como complejos cristalinos constituidos por un Ingrediente Farmacéutico Activo y uno o más formadores de cocristales (formador), que se encuentran en una celda cristalina manteniéndose unidos mediante interacciones no covalentes, principalmente por puentes de hidrógeno, siendo los cocristales sólidos a temperatura ambiente.² Los cocristales ofrecen la oportunidad de mejorar las características biofarmacéuticas y farmacotécnicas de estos principios activos.

Un agente cocrystalizante debe poseer en su estructura química grupos funcionales que permitan la formación de interacciones no covalentes con el ingrediente farmacéutico activo. Los polifenoles poseen en su estructura grupos OH que pueden formar puentes de hidrógeno, ya que tienen en su estructura molecular átomos de hidrógenos unidos a un átomo electronegativo (en este caso, el oxígeno), disponibles para la formación de este tipo de interacciones con otro átomo electronegativo como el oxígeno, nitrógeno o azufre. Esta característica los convierte en potenciales agentes cocrystalizantes.

Para el diseño de los cocristales farmacéuticos se tomaron en cuenta los grupos funcionales del IFA que permitieron el reconocimiento molecular por parte del agente cocrystalizante. Además de los problemas fisicoquímicos ya mencionados por parte de los IFA's utilizados. En este trabajo se buscó que presentaran en su estructura grupos carbonilos (C=O), los cuales facilitaron la formación de interacciones de tipo no covalentes (puentes de hidrógeno OH...O=C) con los hidrógenos de los grupos O-H (hidroxilos) de los bencendioles.

Por todo lo anterior en esta investigación se buscó sintetizar nuevos cocristales farmacéuticos, utilizando como formadores, bencendioles (4,6-di-terbutilresorcinol y 1,2-di-hidroxi-benceno), con los principios activos cafeína y teofilina (figura 1). El método de preparación para la síntesis fue molienda asistida con gotas de solvente (solvent-drop grinding). Para determinar la formación del cocrystal se emplearon distintos métodos de caracterización estructural de cocristales: espectrofotometría de infrarrojo (IR), resonancia magnética nuclear ¹³C CP/MAS y difracción de rayos X de polvos. Para obtener la estructura molecular de los complejos se realizaron cálculos de química computacional.

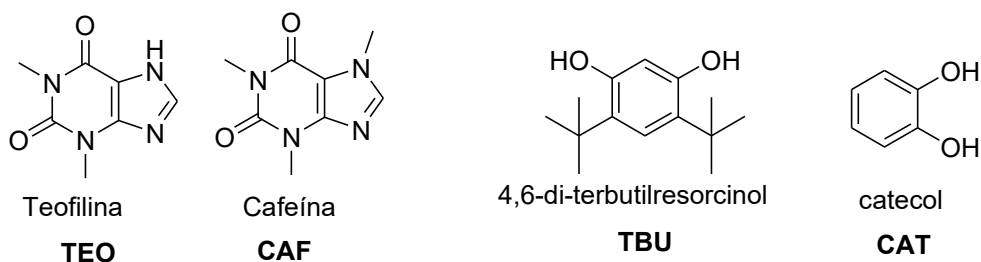


Figura 1. Compuestos utilizados.

Metodología

Síntesis mecanoquímica

En un mortero de porcelana se colocan el IFA y el formador en relación molar 1:1. Antes de iniciar la molienda se agrega 0.5 ml de diclorometano, posteriormente se muelen por 3 minutos. El polvo se junta y se repiten los ciclos de molienda con disolvente de 3 minutos, hasta completar 12 minutos. El polvo obtenido se guarda en un vial de vidrio para la caracterización por espectroscopía de IR, CP/MAS RMN de ^{13}C y difracción de rayos X de polvos.

Espectrofotometría de infrarrojo (IR)

A los productos de la molienda IFA + formador se les obtuvo su espectro de IR, utilizando un accesorio de ATR, acoplado al espectrofotómetro de IR. Se observó si hubo desplazamientos de las bandas de los grupos funcionales responsables de la formación de puentes de hidrógeno (carbonilo e hidroxilo) con respecto a los espectros de los componentes en forma libre (IFA's y formadores).

Resonancia magnética nuclear de sólidos CP/MAS

Se obtuvieron los espectros de RMN de las mezclas de TEO y CAF con los bencidíoles y de las materias primas. Los cambios en los desplazamientos químicos en los espectros de las mezclas molidas con respecto a los productos iniciales indican la formación del complejo.

Difracción de rayos X de polvos

Los polvos microcristalinos que presentaron cambios en las frecuencias de IR de los grupos funcionales involucrados en la formación de las interacciones no covalentes se caracterizaron por difracción de rayos X de polvos para confirmar la formación de la nueva fase cristalina correspondiente al cocrystal.

Optimización de las estructuras de los complejos

Para obtener la estructura molecular de los complejos (se utilizó el programa Gaussian 09) se realizaron cálculos de química computacional de teoría de funcionales de la densidad (DFT). Se utilizó el funcional híbrido B3LYP y el conjunto de bases 6-31G(d,p).

Resultados y discusión

Los espectros de infrarrojo de las mezclas del IFA + formador fueron diferentes a los de las materias iniciales. Se observaron desplazamientos (figura 2a) de las bandas de estiramiento de los grupos O-H, N-H y C=O (tabla 1), indicando la formación de los complejos mediante interacciones $\text{C}=\text{O}\cdots\text{H}-\text{O}$ y $\text{C}=\text{O}\cdots\text{H}-\text{N}$.

Compuesto	O-H	C=O	N-H
TBU	3516, 3304	-----	-----
CAT	3444, 3320	-----	-----
TEO	-----	1705, 1662	3120
TBU-TEO	3340, 3306	1708, 1647	3122
CAT-TEO	3337	1687, 1666, 1641	3120
CAF	-----	1694, 1645	-----
TBU-CAF	3369	1706, 1651	-----
CAT-CAF	3477, 3425	1695, 1639	-----

Tabla 1. Frecuencias de estiramiento (cm^{-1}) de infrarrojo de los complejos de TEO y CAF, y sus materias primas.

Los espectros de RMN CP/MAS de ^{13}C de los complejos (figura 2b) mostraron cambios en los desplazamientos químicos de los grupos carbonilos con respecto a los compuestos de partida (tabla 2), debido a la formación de la interacción $\text{O-H}\cdots\text{O}=\text{C}$.

Compuesto	$-\text{CH}_3$	C=O
TEO	30.0	154.9, 150.9
TBU-TEO	30.1, 28.4	154.7, 152.7
CAT-TEO	31.7, 27.6	154.5
CAF	35.1, 31.4, 29.9	154.4, 150.9
TBU-CAF	34.0, 31.0, 29.3	154.3
CAT-CAF	33.4, 31.1, 28.9	157.0, 154.4, 152.8

Tabla 2. Desplazamientos químicos (ppm) de RMN CP/MAS de ^{13}C de los complejos de TEO y CAF, y sus materias primas.

El estudio por difracción de rayos X de polvos (figura 2c) permitió confirmar la formación de los cocristales, TBU-TEO, CAT-TEO, TBU-CAF y CAT-CAF, ya que fueron diferentes al de las materias primas.

Las estructuras optimizadas muestran que la formación de los complejos se da mediante interacciones $\text{C}=\text{O}\cdots\text{H}-\text{O}$ (figura 2d).

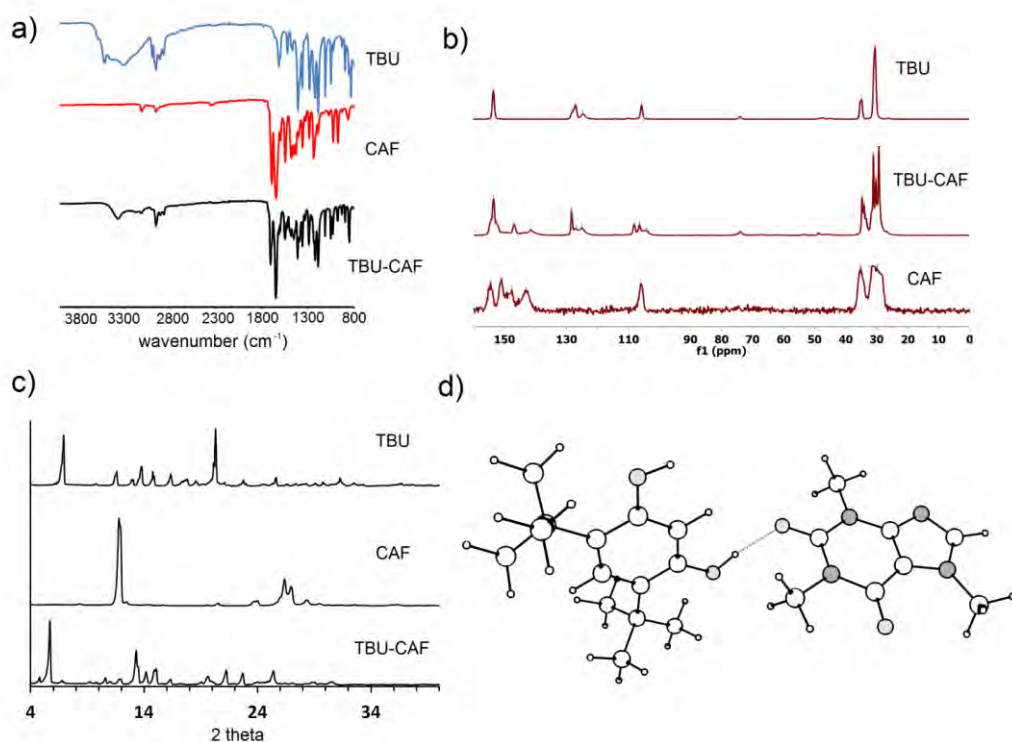


Figura 2. Caracterización del cocrystal **TBU-CAF**. a) espectroscopía de infrarrojo, b) RMN de ^{13}C de sólidos, c) difracción de rayos X de polvos y d) estructura optimizada con DFT B3LYP/6-31G(d,p).



Conclusiones

Se obtuvieron 4 cocrystal farmacéuticos a partir de teofilina y cafeína con bencendiolos, los cuales se mantienen unidos mediante interacciones $\text{N-H}\cdots\text{O}=\text{C}$, y se caracterizaron por espectroscopía de infrarrojo, resonancia magnética nuclear CP/MAS de ^{13}C y difracción de rayos X de polvos.

Referencias

- [1] Najjar A., Azim, Y. *J. Indian Inst. Sci.* **2014**, *94*, 45-67.
[2] Herrera-Ruiz, D. *Rev. Mex. Cienc. Farm.* **2010**, *41*, 55-56.

2016
Pachuca, Hidalgo

SÍNTESIS DE COMPUESTOS DE COORDINACIÓN CON DERIVADOS DE TERPIRIDINA.

Rocío Viridiana Velázquez Castillo, Simón Hernández Ortega, Jesús Valdés Martínez*.

Instituto de química, Universidad Nacional Autónoma de México, Circuito Exterior, Ciudad Universitaria, Delegación Coyoacán C.P. 04510, Ciudad de México, México. correo: r.v.v.c@outlook.com, jvaldes@unam.mx

Resumen

El presente trabajo describe la síntesis y caracterización de compuestos con un ligante derivado de la terpiridina: 4'-(4-Bromofenil)-2,2':6',2''-terpiridina y cuatro iones metálicos de la primera serie de transición Co(III), Ni(II), Cu(II), Zn(II). La *terpi* se coordina como un ligante tridentado que comparado con sus análogos bidentados disminuyen la posibilidad de formaciones diasteroméricas^{xxxiv}; En este trabajo se presenta una síntesis sencilla para la obtención de 4 compuestos con ligante 4'-(4-Bromofenil)-2,2':6',2''-terpiridina.

Introducción

La síntesis de compuestos de coordinación es un área de interés de la ingeniería de cristales. El introducir un ion metálico en una red cristalina permite obtener propiedades físicas y químicas que no son comunes en la química orgánica, e introducir geometrías que no se presentan en la química del carbono. Como objetivo de trabajo se propone sintetizar compuestos de coordinación con el sistema: M(III) / 4'-(4-Bromofenil)-2,2':6',2''-terpiridina, y estudiar sus interacciones dentro de una red cristalina. Para la síntesis de los compuestos se utilizaron iones metálicos de la misma serie y estado de oxidación, pero diferente grupo para poder hacer comparaciones entre la diversidad de reactividad. Presentamos 4 compuestos de coordinación de fórmula general $[ML_2]^{2+/3+}$ en donde M= Co(III), Ni(II), Cu(II), y L= 4'-(4-Bromofenil)-2,2':6',2''-terpiridina. Los compuestos se caracterizaron por: análisis elemental, IR y difracción de rayos X en cristal único.

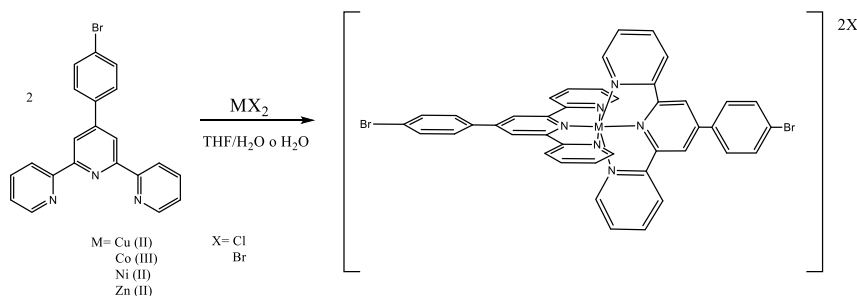
Aunque es predecible que la 4'-(4-Bromofenil)-2,2':6',2''-terpiridina, L, se comportará como ligante igual que la *terpi*, el empaquetamiento cristalino de los compuestos que forme no lo es. La presencia de un anillo aromático más, modificará el patrón clásico de interacción entre las *terpi*, el llamado “abrazo de terpiridina”,² adicionalmente los átomo de bromo pueden formar enlaces de halógeno.

Discusión de resultados

Los complejos **1-3** se sintetizaron haciendo reaccionar una disolución de 4'-(4-Bromofenil)-2,2':6',2''-terpiridina en THF con una solución ácida de las sales metálicas, con una relación estequiométrica 2:1 Se obtuvieron cristales por evaporación lenta a temperatura ambiente.

El compuesto **1**, resultó ser de Co(III) por la oxidación del ion Co(II) en medio ácido en presencia de oxígeno del aire. El compuesto tiene una fórmula $[Co^{III}(L)_2].3Cl \cdot 2[(H_3O)Cl].4H_2O$. Las dos moléculas de L se coordinan al átomo central como ligantes tridentados, con una geometría octaédrica, como se muestra en la Esquema 1.

El compuesto **4** se obtuvo utilizando la metodología anterior, haciendo reaccionar 4'-(4-Bromofenil)-2,2':6',2''-terpiridina con una solución de $Cu(ClO_4)_2$ en una relación estequiométrica 2:1 en solución acuosa en medio básico.



Esquema 1. Condiciones generales de reacción para la obtención de los compuestos 1-4.

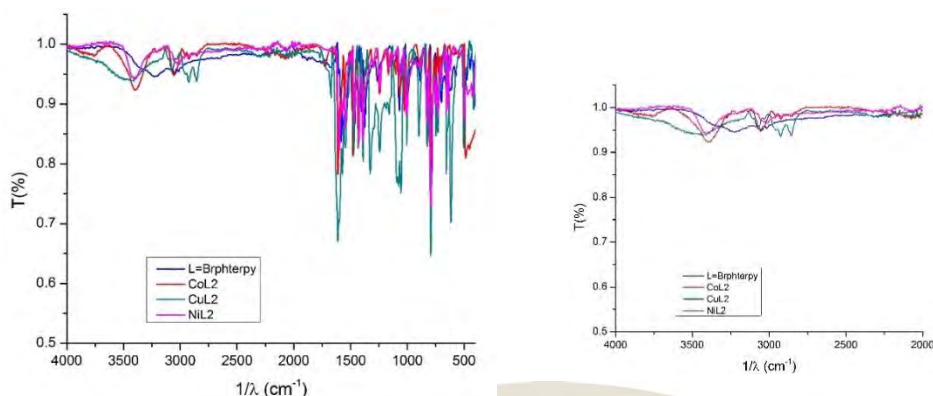
Tabla 7 Resumen de características de las reacciones para la obtención de los compuestos $[M(L)_n] X_n$, 1-4.

Comp.	Centro metálico	Contra ion	Disolventes	Color del cristal
1	Co (III)	Cl ⁻	THF/H ₂ O	Amarillo
2	Ni (II)	Br ⁻	THF/H ₂ O	Anaranjado
3	Zn (II)	Cl ⁻	THF/H ₂ O	Incoloro
4	Cu (II)	ClO ₄ ⁻	H ₂ O	Verde

En la gráfica 1 se muestran los espectros de la 4'-(4-Bromofenil)-2,2':6',2''- terpiridina y sus complejos. En los espectros de Co(III), Cu(II) y Ni(II) en la banda de 3233 cm⁻¹ la cual se desplaza a frecuencias en el rango 3400-3410 cm⁻¹ y la banda en 1505 cm⁻¹ se desplaza a frecuencias en el rango de 1586 a 1545 cm⁻¹, lo que confirma la coordinación del *L* al centro metálico.

La difracción de rayos X de monocristal del compuesto **1** indica que tiene una fórmula $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{L})_2] \cdot 3\text{Cl}^- \cdot 2[(\text{H}_3\text{O})\text{Cl}] \cdot 4\text{H}_2\text{O} \cdot (1)$ cristaliza en un sistema cristalino triclinico con grupo espacial P-1, ver Figura 1.





Grafica 1 Espectros de IR-ATR de L y 1-4 compuestos 1-4

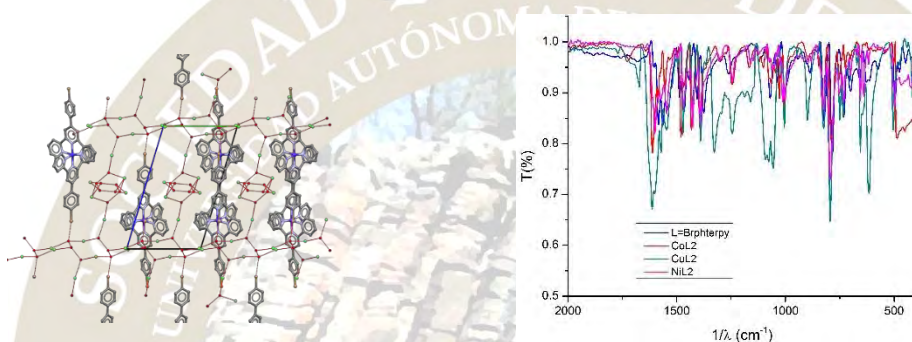


Figura 2. Vista parcial del empaquetamiento cristalino de **1** a lo largo del eje *a*, en la que se muestra la red 3D formada por los iones cloruro, las moléculas de agua y los iones hidrónio a través de enlaces de hidrógeno.

Pachuca, Hidalgo

Parte experimental.

Los disolventes se secaron y destilaron antes de su uso, por métodos convencionales.

Los estudios de difracción de los compuestos se realizaron en un difractómetro de rayos X de monocristal Bruker, modelo Smart Apex, CCD con doble fuente de irradiación (Cu y Mo). Las reflexiones se colectaron a 295K usando una radiación de Mo-K α ($\lambda=0.71073$ Å). Los datos obtenidos se trataron con el paquete de software SHELXTL NT versión 6.14 utilizando refinamiento de mínimos cuadrados F. Los parámetros de desplazamiento de átomos no hidrogenoides se refinaron anisotrópicamente. Las posiciones de los átomos de hidrógeno se fijaron con un parámetro isotrópico común. Los espectros de IR se obtuvieron en un equipo FT-IR Alpha marca Bruker.

Los compuestos expuestos fueron sintetizados bajo condiciones estándar utilizando agua y tetrahidrofurano como disolventes.

Los compuestos de fórmula general $[(Brphtpy)_2-M] X_2$ de Co(II), Ni(II), Zn(II) se obtuvieron a temperatura ambiente en agitación constante mediante la mezcla de dos disoluciones: una de 2 equivalentes del ligante en 10mL de THF y otra de la sal metálica correspondiente en 15 mL de H₂O. La mezcla de soluciones se mantuvo a temperatura ambiente y agitación constante durante 30 minutos. Las aguas madres se filtraron y se obtuvieron cristales por evaporación lenta a temperatura ambiente.

El compuesto **4** de Cu (II) se obtuvo utilizando la metodología anterior, haciendo reaccionar 4'-(4-Bromofenil)-2,2':6',2''-terpiridina con una solución de Cu(ClO₄)₂ en una relación estequiométrica 2:1 en



MEMORIAS DE LOS TRABAJOS PROFESIONALES PRESENTADOS EN EL
51° CONGRESO MEXICANO DE QUÍMICA
35° CONGRESO NACIONAL DE EDUCACIÓN QUÍMICA

solución acuosa. Se obtuvieron cristales de color verde, los cuales se analizaron por IR y difracción de rayos X de monocristal.

McMurtrie, J. and Dance, I.; CrystEngComm, 2005, 7, 216–229.



RECONOCIMIENTO IÓNICO Y MOLECULAR DE ESPECIES CON IMPORTANCIA BIOLÓGICA
UTILIZANDO RECEPTORES FLUORESCENTES BASADOS EN COMPLEJOS DINUCLEARES DE ZN
(II) Y EN PIRIDIN-2,6-DICARBOXIAMIDA

Iván Jonathan Bazany Rodríguez¹, Alejandro Dorazco González².

¹⁻²Centro Conjunto de Investigación en Química Sustentable, UNAM-UAEMex. ¹⁻²Instituto de Química, UNAM.

adg@unam.mx

RESUMEN

El desarrollo de quimiosensores fluorescentes para aniones es un área activa y de frontera en química supramolecular analítica. El presente trabajo discute: diseño, síntesis, caracterización y estudios espectroscópicos de reconocimiento de nucleótidos, aniones inorgánicos y dicarboxilatos de dos series de receptores fluorescentes, funcionales en medio acuoso. La primera serie se basa en un complejo dinuclear de Zn (II), la segunda serie es un derivado de piridin-2,6-dicarboxiamida que presenta gran afinidad por Cl⁻ ($K_A = 5050 M^{-1}$) frente a otros receptores reportados en la bibliografía, ambas series contienen como unidad fluorescente grupos quinolina.

INTRODUCCIÓN

Un reto de la química moderna es generar receptores artificiales que mimeticen los sistemas biológicos con alta afinidad y selectividad. Investigación científica enfocada en el diseño racional de receptores artificiales que involucran sitios específicos de unión con especies químicas que tienen relevancia biológica en enfermedades y procesos bioquímicos, abre la posibilidad de generar conocimiento que puede ser usado para desarrollar nuevas tecnologías químicas eficientes para la detección en fase temprana y control de enfermedades, así como también para la elucidación y comprensión de un sinnúmero de desórdenes metabólicos. Durante la última década se han reportado un gran número de receptores para aniones y moléculas con relevancia biológica que tienen éxito en medios no acuosos,¹ sin embargo estos pierden por completo su eficacia en agua, lo cual limita seriamente sus aplicaciones como sensores químicos, es por ello que el diseño de un sensor molecular potente y selectivo para aniones en agua es un tema pendiente en química debido a las elevadas energías libres de hidratación que presentan los aniones y a que el agua es un medio muy competitivo por los sitios de asociación,² es así que el presente trabajo se enfoca en el diseño y síntesis de dos nuevas series de receptores fluorescentes, funcionales en agua. La primera serie de receptores se basa en un complejo dinuclear de Zinc (II) que es funcional a pH 7.0 como quimiosensor luminiscente para aniones y moléculas con relevancia biológica. La segunda serie se basa en un receptor catiónico orgánico basado en el grupo piridin,2-6,dicarboxamida como sitio de asociación y grupos quinolinio como unidades luminiscentes, a partir de la estructura cristalina de este receptor, estudios de sus propiedades ácido-base y experimentos de RMN, se observa que la cavidad formada por grupos amida convergentes está fuertemente acidificada y puede operar como sitio de asociación en agua para reconocer aniones inorgánicos por interacciones del tipo N-H...Anión.

JUSTIFICACIÓN

El presente trabajo explora uno de los retos modernos de la química, que es el desarrollo y estudio de nuevos sistemas receptor-huésped con selectividad y afinidad que mimeticen los procesos biológicos. El proyecto ataca el diseño de nuevos quimiosensores, su síntesis química y estudio de asociación con moléculas que tienen relevancia biológica en enfermedades, procesos bioquímicos y química medicinal. Se ha reportado en la bibliografía un gran arsenal de sensores para una gran variedad de analitos, sin embargo muy pocos realizan el estudio de reconocimiento en medios prácticos como lo es el agua, ya que en muchos casos el agua compite con los sitios de asociación que comúnmente son enlaces de hidrógeno, en este contexto la presente investigación realiza todo el estudio de reconocimiento iónico y molecular de nucleótidos,

dicarboxilatos y aniones inorgánicos en solución acuosa con la finalidad de potencializar sus aplicaciones como quimiosensores. Sintéticamente hablando los sensores químicos para nucleótidos y halogenuros reportados a la fecha resultan ser moléculas complejas y multifuncionalizadas que prácticamente hacen laborioso, costoso y complicado el proceso de síntesis, por ello, el presente estudio aborda la síntesis de quimiosensores partiendo de moléculas sencillas y baratas, en consecuencia, la ruta de síntesis resulta ser más sustentable. Por otra parte, los quimiosensores son técnicas analíticas poderosas que requieran poco equipo especializado (por ejemplo, un espectrofotómetro de UV-Vis o de fluorescencia de emisión) y pueden ser aplicados confiablemente por personal no especializado en química, lo cual convierte a este proyecto en incluyente con la sociedad y sectores fundamentales para México como son el sector salud, clínico, etc.

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

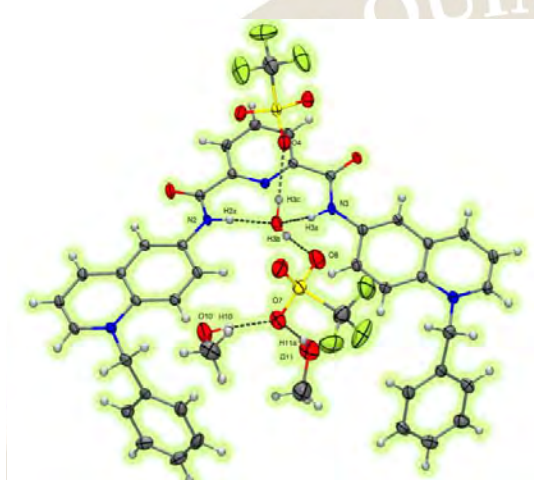
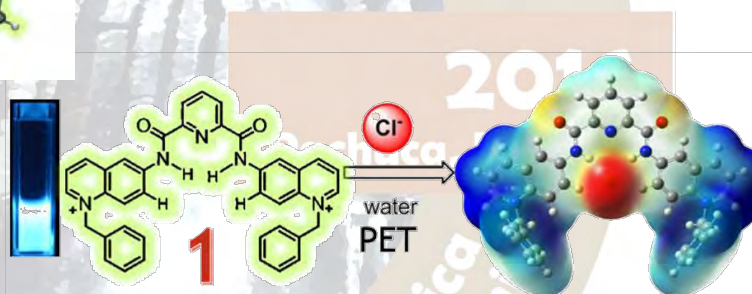


Figura 1. Perspectiva de la estructura cristalina de la sal de triflato de 1 (1-TfO³). Los elipsoides térmicos se muestran con una probabilidad del 50%.

El compuesto fluorescente dicatiónico 1-TfO³ fue sintetizado y caracterizado a través de difracción de rayos X de monocristal, métodos espectroscópicos, propiedades ácido-base y fue estudiado como un sensor químico para aniones inorgánicos en agua pura. A pH = 5.0 el ion cloruro extingue la fluorescencia azul de 1-TfO³ con una constante de Stern-Volmer de $K_{SV} = 380$, se asocia con una constante de afinidad muy alta de $K_A = 5050 \text{ M}^{-1}$.



Esquema 1. Emisión de fluorescencia de 1 y propuesta del modo de unión entre el receptor 1 y Cloruro.

Los perfiles de Stern-Volmer indican un mecanismo de transferencia electrónica fotoinducida con complejación simultánea receptor-cloruro en el estado excitado y en el estado fundamental. De acuerdo a las titulaciones de ¹H-RMN y de UV-Vis, experimentos ESI-MS, estructura cristalina y estudios DFT del complejo 1:1 receptor-cloruro, se propone el modo de unión de 1 con Cl⁻, que implica dos interacciones de enlace de hidrógeno NH...Cl⁻ con simultánea formación de contactos cortos CH...Cl⁻, esta interacción se favorece por la complementariedad que existe entre la cavidad que presenta 1 formada por grupos bisamida y el ion cloruro. El cambio óptico de emisión de 1 permite la detección de cloruro en el intervalo de concentración micromolar con buena selectividad sobre otros aniones comunes como bromuro, fosfato, pirofosfato y acetato.

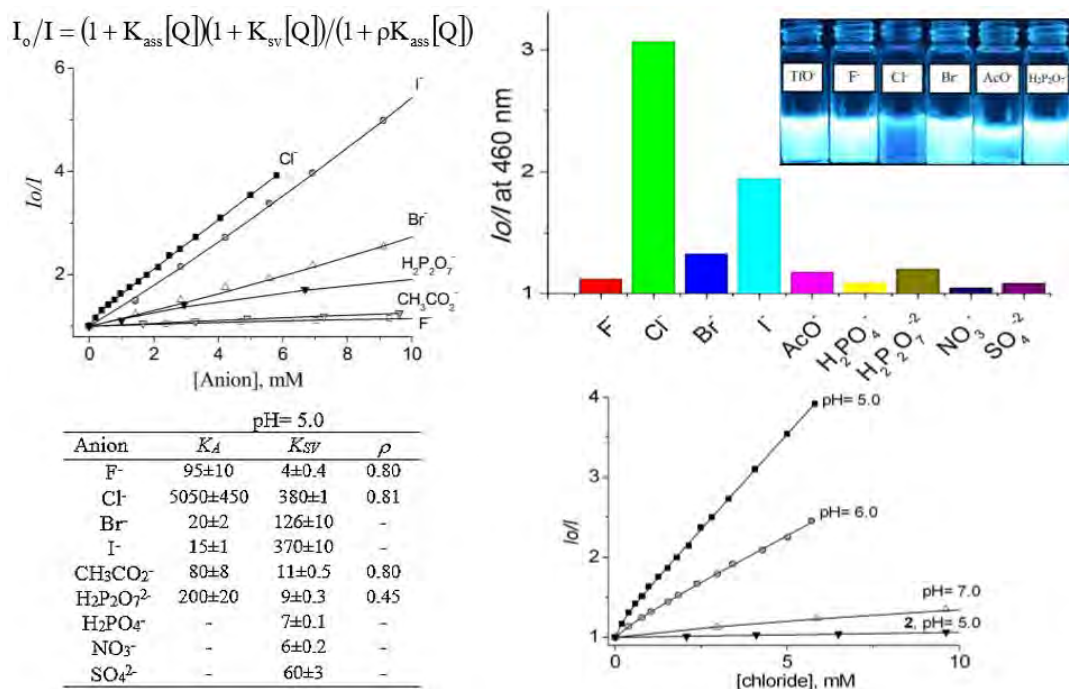


Figura 3. (Superior-Izquierda) Perfiles de Stern-Volmer de 1 a pH= 5 con diferentes aniones. (Superior-Derecha) Cambios Óptico en la emisión de fluorescencia de 1 en presencia de diferentes aniones. (Inferior-Izquierda) Constantes de afinidad y constantes de Stern-Volmer a pH= 5.0 de 1 con diferentes aniones. (Inferior-Derecha) Perfiles de Stern-Volmer de 1 variando el pH en presencia de cloruro.

El compuesto fluorescente 2-Zn es un complejo dinuclear de Zinc (II), este fue sintetizado y caracterizado a través de métodos espectroscópicos y espectrométricos. El receptor 2 presenta como unidad fluorescente un anillo heterocíclico aromático de quinolina, este se encuentra sustituido en las posiciones 5 y 8 por el ligante di-(2-picolil)amina (DPA) que coordina los núcleos de zinc (II), los tres nitrógenos de DPA se coordina fuertemente a zinc (II) con constantes de asociación alrededor de $10^7 M^{-1}$ en H₂O, dejando uno o tal vez dos sitios de coordinación vacante para un huésped aniónico. El diagrama de Job realizado por espectroscopia de fluorescencia sugiere una relación estequiométrica 1:2 ligante-metal. Los estudios unidimensionales de ¹H-RMN, ¹³C-RMN y bidimensionales de ¹³C,¹H-HSQC indican una fuerte afinidad del receptor hacia los núcleos de zinc (II), adicionalmente se observa que el hidrógeno orto a la quinolina sufre una desprotección, lo que sugiere que el nitrógeno de la quinolina participa en la coordinación de uno de los núcleos de zinc (II).

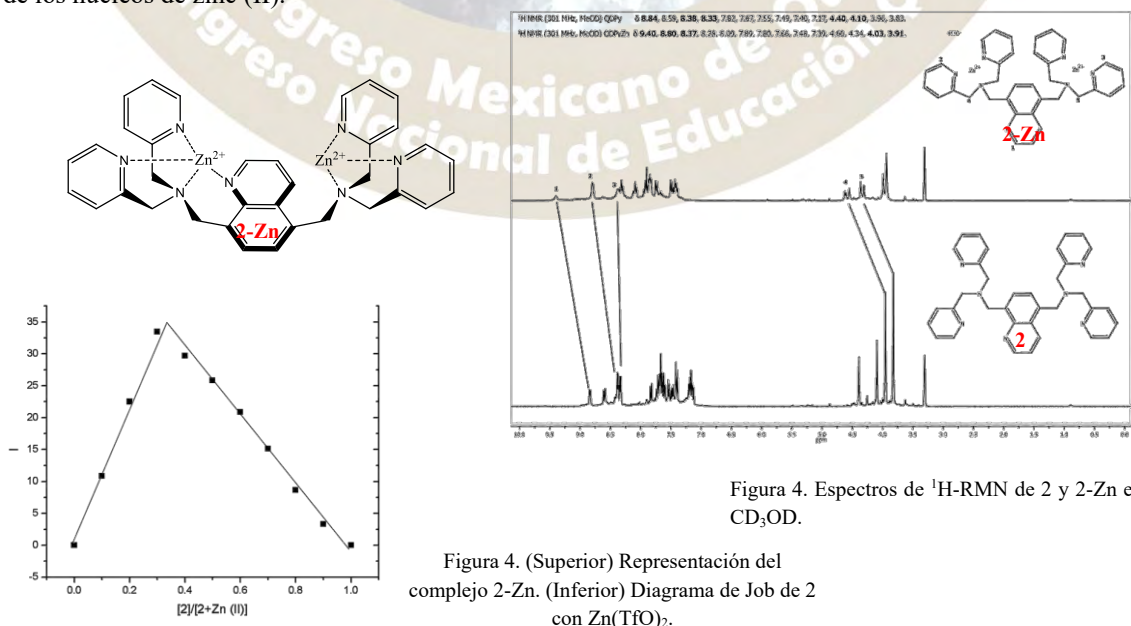


Figura 4. Espectros de ¹H-RMN de 2 y 2-Zn en CD₃OD.

Figura 4. (Superior) Representación del complejo 2-Zn. (Inferior) Diagrama de Job de 2 con Zn(TfO)₂.

CONCLUSIONES

Se han diseñado y sintetizado tres nuevos quimiosensores fluorescentes para nucleótidos y aniones inorgánicos con relevancia biológica. Cada sensor químico ha sido caracterizado por técnicas espectroscópicas. El receptor 2-Zn indica una estequiometría 1:2 receptor-zinc de acuerdo al diagrama de Job, la coordinación de los iones zinc (II) se monitorearon a través de experimentos unidimensionales y bidimensionales de RMN, se observa que uno de los núcleos de zinc (II) se coordina de manera tetradentada, lo que sugiere que la quinolina se coordina a uno de los núcleos de zinc (II). El receptor dicatiónico 1, puede ser usado como un quimiosensor fluorescente para la detección de Cl⁻ en solución acuosa amortiguada a pH= 5.0. Bajo en estas condiciones, los grupos amida convergentes de 1 poseen alta afinidad por cloruro, los resultados espectroscópicos indican que el modo de unión se favorece por la complementariedad que existe entre la cavidad de 1 formada por los grupos amida y el ion coluro.

BIBLIOGRAFIA

1. Amendola, L. Fabbrizzi and L. Mosca, *Chem. Soc. Rev.* **2010**, 39, 3889-3915.
2. (a) Butler, S. J.; Parker, D. *Chem. Soc. Rev.* **2013**, 42, 1652-1666; (b) Fabbrizzi, L.; Poggi, A. *Chem. Soc. Rev.*, **2013**, 42, 1681-1699; (c) Kubik, S. *Chem. Soc. Rev.* **2010**, 39, 3684-3663.
3. (a) Wenzel, M.; Hiscock, J. R.; Gale, P. A. *Chem. Soc. Rev.* **2012**, 41, 480-520; (b) Dydio, P.; Lichosyt, D.; Jurczak, J.; *Chem. Soc. Rev.* **2011**, 40, 2971-2985; (c) Amendola, V.; Fabbrizzi, L.; Mosca, L. *Chem. Soc. Rev.* **2010**, 39, 3889-3915; (d) Cort, A. D.; De Bernardin, P.; Forte, G.; Mihan, F. Y.; *Chem. Soc. Rev.* **2010**, 39, 3863-3874; (e) Li, A. F.; Wang, J. H.; Wang, F.; Jiang, Y. B. *Chem. Soc. Rev.* **2010**, 39, 3729-3745; (f) Mercer, D. J.; Loeb, S. J. *Chem. Soc. Rev.* **2010**, 39, 3612-3620; (g) Bates, G. W.; Gale, P.A. *Struct. Bonding (Berlin)*, **2008**, 129, 1-44.
4. (a) Dorazco-González, A., Höpfl, H., Medrano, F., Yatsimirsky, A.K. *J.Org.Chem.* **2010**, 75(7), 2259-73 (b) Dorazco-González, A., Alamo, M. F., Godoy-Alcántar, C., Höpfl, H., Yatsimirsky, A. K. *RSC Advances*. **2014**, 4, 455-466.

Pachuca, Hidalgo

51º Congreso Mexicano de Química
35º Congreso Nacional de Educación Química

QUÍMICA SUSTENTABLE / VERDE(QSUS)

Sustitución Nucleofílica Aromática (SNAr) bajo el contexto de Química Verde empleando diferentes fuentes de energía

Ricardo Alfredo Luna Mora, Francisco Barrera Téllez, Ángeles Torres Reyes, Fernando Ortega Jiménez,
José Guillermo Penieres Carrillo

Sección de Química Orgánica, Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán-Universidad Nacional Autónoma de México, Campo 1 Avenida 1 de mayo, Cuautitlán Izcalli, Estado de México, México, C.P. 54740. penieres@unam.mx

Resumen.

En este trabajo se presenta un método de transformación eficiente por reacciones de SNAr de 5-fluoro(cloro)-2-nitroanilina y 5-fluoro(cloro)-2-nitroacetanilida con una serie de aminas aromáticas y alifáticas primarias empleando diferentes fuentes de energía para la activación de las reacciones.



SUSTITUCIÓN NUCLEOFÍLICA AROMÁTICA (SNAR) BAJO EL CONTEXTO DE QUÍMICA VERDE EMPLEANDO DIFERENTES FUENTES DE ENERGÍA

Ricardo Alfredo Luna Mora, Francisco Barrera Téllez, Ángeles Torres Reyes, Fernando Ortega Jiménez,
José Guillermo Penieres Carrillo

Sección de Química Orgánica, Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán-Universidad Nacional Autónoma de México, Campo 1 Avenida 1 de mayo, Cuautitlán Izcalli, Estado de México, México, C.P. 54740. Email: penieres@unam.mx

Resumen.

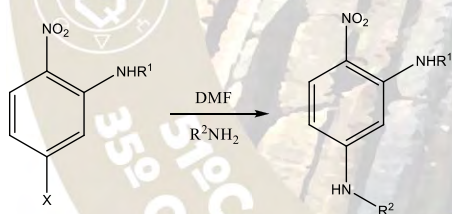
En este trabajo se presenta un método de transformación eficiente por reacciones de SNAr de 5-fluoro(cloro)-2-nitroanilina y 5-fluoro(cloro)-2-nitroacetanilida con una serie de aminas aromáticas y alifáticas primarias empleando diferentes fuentes de energía para la activación de las reacciones.

Introducción.

Las reacciones de Sustitución Nucleofílica Aromática (SNAr) de compuestos halasnitroaromáticos con aminas generalmente son difíciles que procedan bajo condiciones suaves,¹ limitándose a algunos fluoruros o cloruros, teniendo un grupo electroattractor fuerte, como el grupo nitro en posiciones *orto* y/o *para*. Se propone que estas reacciones proceden *vía* adición-eliminación, a través de un intermediario tipo Meisenheimer,² generando buenos rendimientos de los correspondientes productos. Otras rutas para la obtención de compuestos equivalentes es mediante reacciones de acoplamiento cruzado con el empleo de catalizadores de paladio⁴ o con el uso de temperaturas elevadas.^{5,6}

Resultados y Discusión

Reacción General



R¹= H, Ac, R²= -H, -NHAc, -(CH₂)₂OH, -NHC₆H₅, X=F,Cl.

Tabla 1. Reacción de SNAr a partir de 5-fluoro-2-nitroanilina

AMINA	TÉRMICA	IR	US*	IR-US**	MICROONDAS***
Hidrazina acetilada	2.5 h 150°C 40%	2 h 20 min 100°C 39%	1 h 55 min 90°C 40%	3 h 100°C 38%	26 min 100°C 59%
Anilina	1 h 150°C 72%	4.5 h 100°C 12%	1 h 50 min 90°C 9%	7 h 100°C 42%	45 min 100°C 51%
Etanolamina	2 h 150°C 69%	20 min 100°C 70.12%	2 h 90°C 65%	20 min 100°C 53.12%	25 min 100°C 69%
Fenilhidrazina ^a	2 h 150°C 69%	2 h 100°C 36%	2 h 90°C 14%	6 h 100°C 54%	24 min 100°C 52%

2016
Pachuca, Hidalgo

^aRealizada con DMSO.

Aunque los resultados son variados para la SNAr, cuando se emplea la 5-fluoro-2-nitroanilina se observa una tendencia a que la energía de MO es la que mejores resultados genera, ya que disminuye tiempos y aumenta rendimientos en comparación con las demás técnicas.

Tabla 2. Reacción de SNAr a partir de 5-cloro-2-nitroanilina

AMINA	TÉRMICA	IR	US*	IR-US**	MICROONDAS***
Hidrazina acetilada	8 h 150°C 58%	7 h 100°C 73%	20 min 90°C 64%	4 h 30 min 100°C 55%	1 h 100°C 59%
Anilina	24 h 150°C no hubo reacción	10h 100°C 20%	15 min 90°C 9%	10 h 100°C 12 %	5 h 100°C 15%
Etanolamina	2 h 40 min 150°C 62%	4 h 30 min 100°C 47%	15 min 90°C 54%	1 h 15 min 100°C 63%	45 min 100°C 69%
Fenilhidrazina ^a	6 h 150°C 20%	3.5 h 100°C 17%	20 min 90°C 10%	10 h 100°C 47%	1 h 10 min 100°C 52%

^aRealizada con DMSO.

La fuente de energía de US dio mejores resultados, ya que disminuye tiempos y aumenta rendimientos, con la excepción de la fenilhidrazina, en donde se observa que la mejor fuente de energía fue la de microondas.

Tabla 3. Reacción de SNAr a partir de 5-fluoro-2-nitroacetanilida

AMINA	TÉRMICA	IR	US*	IR-US**	MICROONDAS***
Hidrazina acetilada	2 h 150°C 31%	2h 20 min 100°C 39%	1 h 90°C 48%	2 h 100°C 69%	45 min 100°C 48%
Anilina	40 min 70°C 78%	8 h 15 min 100°C 56%	1 h 20 min 90°C 12%	10 h 100°C 49%	1 h 100°C 12%
Etanolamina	40 min 70°C 85%	1 h 100°C 92%	35 min 90°C 70%	18 min 100°C 63%	35 min 100°C 78%
Fenilhidrazina ^a	40 min 70°C 70%	1.5 h 100°C 42%	45 min 9°C 36%	2 h 30 min 100°C 50%	40 min 100°C 31%

^aRealizada con DMSO.

En general, no se observa una tendencia uniforme; así, al emplear hidrazina monoacetilada la mejor fuente es MO, mientras que con anilina la mejor vía es el calentamiento convencional; con la etanolamina, por tiempos y rendimientos, se observa que la mejor fuente de energía es la mezcla IR-US, mientras que en el caso de la fenilhidrazina la mejor fuente de energía fue el calentamiento convencional.

Tabla 4. Reacción de SNAr a partir de 5-cloro-2-nitroacetanilida

AMINA	TÉRMICA	IR	US*	IR-US**	MICROONDAS***
Hidrazina acetilada	7 h 150°C 47%	8 h 100°C 80%	1 h 30 min 90°C 68%	5 h 100°C 77%	1 h 100°C 48%
Anilina	10 h 150°C 27%	8h 100°C 27%	2 h 90°C 15%	8 h 100°C 14%	2.5 h 100°C 20%
Etanolamina	1 h 45 min 150°C 70%	4 h 100°C 57%	1 h 15 min 90°C 74.24%	4 h 100°C 70.15%	55 min 100°C 64%
Fenilhidrazina ^a	7 h 150°C 40%	5 h 100°C 19%	1 h 15 min 90°C 24%	4 h 100°C 52%	1h 100°C 29%

^aRealizada con DMSO.

Se observa una tendencia general, en donde la mejor fuente de energía empleada fue la de microondas, por tiempo y rendimiento, seguida de la energía de ultrasonido, pero esto es debido a que las pulsaciones se dan en intervalos de 2 minutos y se dejan enfriar 5 minutos, de lo contrario, al alcanzar la mezcla el punto de ebullición, ésta se derrama, por lo que se considera que la mejor fuente son las microondas la que se da en una sola pulsación con el tiempo indicado.

Materiales y Métodos.

Los reactivos empleados fueron marca Sigma-Aldrich y se usaron sin previa purificación. Para energía de infrarrojo se usó una lámpara OSRAM de 250W, filamento de titanio. El equipo de ultrasonido es Cole-Parmer Inst. CPX500 de 20 KHz. El equipo de microondas es ESEVE-MIC-1 de 762W y 60Hz de frecuencia.

Procedimiento experimental. Se colocan 0.5 g de la 5-halo-2-nitroacetanilida y 5-halo-2-nitroanilina respectivas con 4 equivalentes de la amina correspondiente en 5 mL de DMF y se aplica la energía respectiva.

Conclusiones

Se ha logrado sintetizar las moléculas objetivo con rendimientos de regulares a buenos, según la fuente energética empleada. Con base a los resultados obtenidos, se contempla que no hay una fuente específica de energía que predomine sobre las otras, ya que dependiendo de los sustratos es cómo se comportan frente a cada energía usada, aunque en la mayoría de ellos se observa que las energías alternativas dan mejores resultados en tiempos y/o rendimientos.

Agradecimientos

Agradecemos a la DGAPA-UNAM el apoyo al Proyecto IN218515.

Bibliografía

- 1) J. F. Bunnett, R. E. Zahler. *Chem. Rev.* **1951**, *49*, 273.
- 2) J. Sauer, R. Huisgen. *Angew. Chem.*, **1960**, *72*, 294.
- 3) O.N. Chupakhin, V.N. Charushin, H.C. van der Pas. *Tetrahedron* **1988**, *44*, 1-34.
- 4) M. Kosugi, M. Kameyama, T. Migita. *Chem. Lett.* **1983**, *12*, 927-928.
- 5) S.R. Stauffer, S. Lee, J.P. Stambuli, S.I. Hauck, F. Hartwig. *Org. Lett.* **2000**, *2*, 1423-1426.
- 6) J.P. Wolfe, S.L. Buchwald. *Angew. Chem., Int. Ed.* **1999**, *38*, 2413-2416.
- 7) T. Ibata, Y. Isogami, J. Toyoda. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1991**, *64*, 42-49.

OBTENCIÓN DE CLORURO FÉRRICO A PARTIR DE LA RECUPERACIÓN DE RESIDUOS DE LABORATORIO

M. en C. Imelda Velázquez Montes^a, Jiménez Zárate Allison^a, Crespo Estrella Judith Itzel^a, Lucía Alicia Cruz Yañez^b. Servicios de Información Digital, Hemeroteca, Edificio B, ^aFACULTAD DE QUÍMICA. ^bFES-IZTACALA. UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO. Ciudad Universitaria, Circuito Interior, Coyoacán, CP. 04510, México, DF, México. Email: ivela@yahoo.com

Resumen.

Partiendo de los residuos de Hierro, de los experimentos realizados en el laboratorio de Química Inorgánica, se realizó una recuperación de los mismos, tanto para optimizar el uso de reactivos, también para evitar tirarlos al drenaje, evitando así un fuerte impacto al medio ambiente, por tratarse de un Metal altamente contaminante y dañino a la salud. Con la finalidad de obtener el compuesto Cloruro de Hierro (III) con la mayor pureza posible. Se trataron los residuos con HCl, verificándose la obtención de cloruro de Hierro (II), el cual se transformó a Cloruro de Hierro (III) por medio de una oxidación, también se realizó la purificación de los productos obtenidos, así como la caracterización espectroscópica, por lo anterior se concluye que se realizó un proceso llamado detoxificación. Una ventaja de la detoxificación es que hace una aportación a la sustentabilidad, por la re-utilización de reactivos y, por tanto, también se evitan riesgos de contaminación ambiental.

INTRODUCCIÓN

De acuerdo al Acta de reciclado y Gestión de Residuos (KrW-/AbfG) se define como “residuo”, aquellas mercancías móviles de las que sus dueños pretenden deshacerse o las que su eliminación de forma adecuada es imprescindible para salvaguardar el bienestar público y para proteger el medio ambiente.

Para calcular el rendimiento de la síntesis se puede proceder de varias formas:

Pesando el hierro que no ha reaccionado con un sublimador en un atmósfera inerte.

Formando el complejo hexa-acuo, luego el hidróxido de hierro (III) que se calcina a óxido de hierro (III), pesándolo y calculando el rendimiento mediante la estequiometría de las reacciones llevadas a cabo.

También se puede obtener introduciendo trozos de hierro bien oxidado en una solución de ácido clorhídrico



La eliminación de los residuos de laboratorio, que puede ser de diferentes procedencias, de forma adecuada depende del tipo de experimentos llevados a cabo y de los productos químicos usados. Pero algunos tipos de residuos peligrosos producidos, algunos no pueden eliminarse en su forma original y deben ser acondicionados primero. Con ayuda de procesos adecuados estos residuos pueden detoxificarse en el lugar de formación. Una ventaja de la detoxificación es que se reduce también el riesgo de contaminación del personal sin experiencia al manejarlo, o de accidentes con dichos residuos y, por tanto, también se evitan riesgos de contaminación medioambiental.

• OBJETIVO

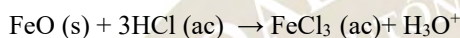
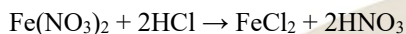
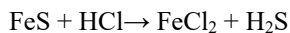
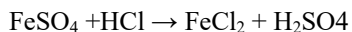
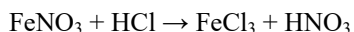
Recuperar el hierro presente en las disoluciones residuales de los experimentos realizados en el laboratorio de Química Inorgánica, por medio de reacciones específicas, para que posteriormente se reutilice el compuesto estable como Cloruro Férrico; evitando así la contaminación del medio ambiente al derramar los residuos de Hierro en el drenaje.

EXPOSICIÓN

Los residuos (FeNO_3 , FeSO_4 , FeS , $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$, FeO , Fe_2O_3) se colocan en un vaso de precipitados de vidrio, se trabaja en un sistema abierto a temperatura y presión ambiente

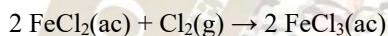
Formación de Cloruro de Hierro III y II

Se disuelven los compuestos de Hierro precipitados en ácido clorhídrico, como sigue:



Formación de Cloruro de Hierro III

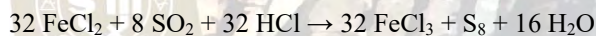
- Se oxida el cloruro de hierro (II) con cloro



- Se oxida cloruro de hierro II con agua oxigenada



- Se oxida el cloruro de hierro (II) con dióxido de azufre:



DISCUSIÓN DE RESULTADOS

TRATAMIENTO INICIAL DE LOS RESIDUOS

- Se colocaron los residuos en un matraz Erlenmeyer, en una sola fase.
- Se realizó una filtración al vacío con Matraz Kitasato y embudo Kirsch para recuperar el sólido, lavar el precipitado con agua destilada caliente, posteriormente agregar etanol para quitar la humedad o bien evaporar el agua contenida en el sólido

Procedimiento para la formación de Cloruro de Hierro III y II

Agregar gota a gota el Ácido Clorhídrico concentrado al sólido y obtener el compuesto deseado que se guarda en un frasco para que posteriormente se caracterice y purifique.

Para formar Cloruro de Hierro III se puede agregar:

- Cloro en su forma gaseosa
- Agua oxigenada
- Dióxido de azufre

El precipitado se lava con agua destilada caliente porque a esta temperatura se separa todo el hierro metálico que reaccionará con el HCl, eliminando nitratos, sulfuros y otros compuestos que están mezclados.

Se agrega HCl porque al interactuar con el precipitado, los iones Fe(III) se encontraran rodeados por iones cloruro en una coordinación octaédrica lo que le confiere estabilidad, obteniéndose como sólido cristalino al FeCl₃ con su color marrón que lo caracteriza.

Al adicionar etanol se fomentó la deshidratación del compuesto.

Se agrega H₂O₂ porque el hierro también se encuentra como ión Fe(II) debido a que en los residuos se encontraban óxidos y nitratos, por lo tanto al reaccionar con H₂O₂, oxidará al Fe(II) a Fe(III) para que pueda interactuar con el HCl y formar FeCl₃, que es el compuesto estable que se quiere obtener.

- BIBLIOGRAFÍA

1 López, Raymond Chang, Kenneth A. Goldsby; revisión técnica, Rodolfo Álvarez Manzo, Silvia Ponce (2013). *Química*, 11a. ed. Edición, México, editoriales McGraw-Hill, p. 523

2. Hill, John W. y Ralph H. Petrucci, *Química General*, 2ª edición, editoriales Prentice Hall, 1999

3. P. Atkins, T. Overton, J. Rourke, M. Weller, F. Armstrong; "Química Inorgánica", McGraw-Hill, 4a. ed. México, 2006.

4. Harris, C.P. *Análisis químico cuantitativo*. Editorial Reverte. 3a edición, México, (2006)

5. Occidental Chemical Chile, *Manual de cloruro ferrico*, Nueva de Lyon 070, 10° piso, Santiago, Chile, (2010).

6. Rombo de toxicidad del FeCl₃ y propiedades, disponible en :

- <http://www.gtm.net/images/industrial/c/CLORURO%20FERRICO.pdf> [Consultado 07/04/2016 a las 3:45 p.m.]
- 7. Datos sobre la purificación del Cloruro de Hierro (III), disponible en: http://www.ecured.cu/index.php/Cloruro_de_hierro_III [Consultado 07/06/2016 a las 3:40 p.m.]

SÍNTESIS DE BENZIMIDAZOLES 2-SUSTITUIDOS USANDO DIFERENTES FUENTES ALTERNAS DE ENERGÍA

Ricardo Alfredo Luna Mora, Francisco Barrera Téllez, Ángeles Torres Reyes, José Guillermo Penieres Carrillo

1 Sección de Química Orgánica, Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán-Universidad Nacional Autónoma de México, Campo 1 Avenida 1 de mayo, Cuautitlán Izcalli, Estado de México, México, C.P. 54740. paulricardol@yahoo.com.mx

Resumen

En el presente trabajo se presenta la síntesis directa de benzimidazoles a partir de *o*-fenilendiamina y diferentes aldehídos, en presencia de metabisulfito de sodio como agente oxidante del 2,3-dihidrobenzimidazol formado *in situ*, y de *o*-nitroanilinas con ditionito de sodio como agente reductor del grupo nitro, que genera *in situ* bisulfito de sodio que oxida al 2,3-dihidrobenzimidazol intermediario, usando diversas fuentes alternas de energía (térmica, infrarrojo, ultrasonido, la combinación simultánea de las dos últimas, y microondas), estableciendo la mejor opción energética para cada serie.

Introducción.

El benzimidazol es un núcleo muy versátil ya que contenida en varias sustancias que poseen un amplio espectro de actividad farmacológica como propiedades anticancerígenas, antimicrobianas, plaguicidas, antihelmínticas,¹ antivirales y antihistamínicas.² por lo tanto, el desarrollo de nuevos métodos sintéticos de benzimidazoles, se considera importante por los químicos orgánicos.

Las rutas sintéticas más populares generalmente involucran la condensación de una 1,2-fenilendiamina con ácidos carboxílicos empleando ácidos orgánicos,³ ácido polifosfórico^{4,5} o ácido *p*-toluensulfónico como catalizador.⁶ Sin embargo, todas estas reacciones a menudo requieren tiempos de reacción más largos. Varios procedimientos mejorados para la preparación de benzimidazoles han sido divulgados por la reacción de *o*-fenilendiamina y ácidos orgánicos utilizando FeCl₃/O₂ en un enfoque redox de FeCl₂/FeCl₃.⁷ También se han preparado benzimidazoles a partir de *o*-nitroanilinas con ditionito de sodio en presencia de aldehídos,⁸ por la condensación de ortoésteres con *o*-fenilendiamina en un medio seco bajo irradiación de microondas.⁹

En este trabajo se ha avanzado en el desarrollo de nuevas rutas experimentales, empleando irradiación infrarroja en combinación con ultrasonido, evitando también el empleo de catalizadores, lo que genera la mejora de tiempos de reacción, mayores rendimientos, mayor selectividad y facilidad de manipulación.

Resultados y Discusión

Síntesis de benzimidazoles 2-sustituidos

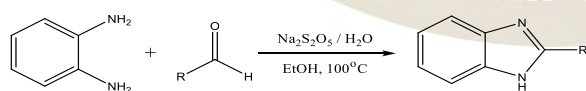


Tabla 1. Síntesis de benzimidazoles monosustituidos en la posición 2.

BENZIMIDAZOL	TÉRMICA*	IR	US**	IR-US	MICROONDAS
A1 R = H	10 h / 90%	15 min / 70%	25 min / 80%	9 min / 78%	3 min / 87%
A2 R = C ₆ H ₅	4 h / 96%	40 min / 85%	9 min / 93%	2 min / 90%	1 min / 88%
A3 R = C ₆ H ₄ - <i>p</i> -NH ₂ ^a	6 h / 80%	48 min / 78%	60 min / 82%	20 min / 83%	1.4 min / 70%
A4 R = C ₆ H ₄ - <i>m</i> -NH ₂ ^a	6 h / 84%	32 min / 82%	30 min / 80%	10 min / 76%	1.3 min / 82%
A5 R = C ₆ H ₄ - <i>o</i> -NH ₂ ^a	6 h / 76%	60 min / 60%	50 min / 75%	15 min / 70%	1 min / 72%
A6 R = C ₆ H ₄ - <i>p</i> -N(CH ₃) ₂	5.5 h / 89%	40 min / 66%	60 min / 83%	15 min / 88%	1 min / 88%
A7 R = C ₆ H ₃ -3,4-(OMe) ₂	6 h / 88%	50 min / 78%	35 min / 80%	10 min / 87%	1 min / 85%

* T= 80 °C. ** T= 90 °C

Para la formación de benzimidazoles partiendo *o*-fenilendiamina, la mejor fuente de energía empleada es la de microondas, puesto que en tiempos y rendimientos fueron muy eficientes y como segunda opción está la energía combinada de IR-US.

Síntesis de benzimidazoles 2-sustituidos, partiendo de 2-nitroanilina

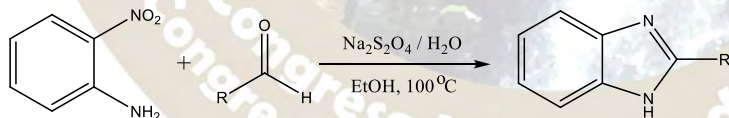


Tabla 2. Síntesis de benzimidazoles monosustituidos en la posición 2.

BENZIMIDAZOL	TÉRMICA*	IR	US**	IR-US	MICROONDAS
A1 R = H	5 h / 86%	30 min / 50%	45 min / 65%	40 min / 87%	4 min / 90%
A2 R = C ₆ H ₅	5 h / 93%	25 min / 63%	20 min / 73%	17 min / 91%	6 min / 97%

A3 R = C ₆ H ₄ - <i>p</i> -NH ₂	5.3 h / 84%	16 min / 47%	50 min / 72%	18 min / 72%	7 min / 83%
A4 R = C ₆ H ₄ - <i>m</i> -NH ₂	4.7 h / 86%	25 min / 46%	57 min / 68%	22 min / 78%	5 min / 85%
A5 R = C ₆ H ₄ - <i>o</i> -NH ₂	4 h / 78%	25 min / 70%	35 min / 80%	12 min / 77%	6 min / 82%
A6 R = C ₆ H ₄ - <i>p</i> -N(CH ₃) ₂	4.6 h / 83%	30 min / 75%	47 min / 61%	20 min / 69%	7 min / 94%
A7 R = C ₆ H ₃ -3,4-(OMe) ₂	4.6 h / 89%	20 min / 82%	39 min / 73%	14 min / 70%	6 min / 93%

* T= 80 °C. ** T= 90 °C

Los resultados mostrados en la tabla anterior, muestran que la mejor forma de energía para la generación de las moléculas objetivo es la de microondas.

Con base a los resultados generales mostrados en las tablas 1-2, se resalta que con todas las fuentes de energía empleadas para la activación de las reacciones es posible la formación de benzimidazoles, resaltando que un tipo de energía en particular favorece la formación de los productos esperados de manera preferencial.

Materiales y Métodos.

Los reactivos empleados fueron marca Sigma-Aldrich y se usaron sin previa purificación. Para energía de infrarrojo se usó una lámpara OSRAM de 250W, filamento de titanio. El equipo de ultrasonido es Cole-Parmer Inst. CPX500 de 20 KHz. El equipo de microondas es ESEVE-MIC-1 de 762W y 60Hz de frecuencia.

Procedimiento general: En un matraz de 50 mL se disolvieron *o*-fenilendiamina (5 mmol, 0.554g) o la *o*-nitroanilina (5 mmol, 0.70 g) y el aldehído correspondiente (5 mmol) en etanol (5-8 mL). A esta solución se agregó Na₂S₂O₅ (5 mmol, 0.95 g) o Na₂S₂O₄ (20 mmol, 3.5 g) disuelto en 5-8 mL de agua. La mezcla de reacción fue irradiada con la energía correspondiente por el tiempo indicado en las Tablas 1-2. Después de completada la reacción (según lo monitoreado por cromatografía en capa fina), la mezcla de reacción se dejó enfriar a temperatura ambiente y entonces se agregó hielo-agua, se agitó y se filtró en sólido formado.

Conclusiones.

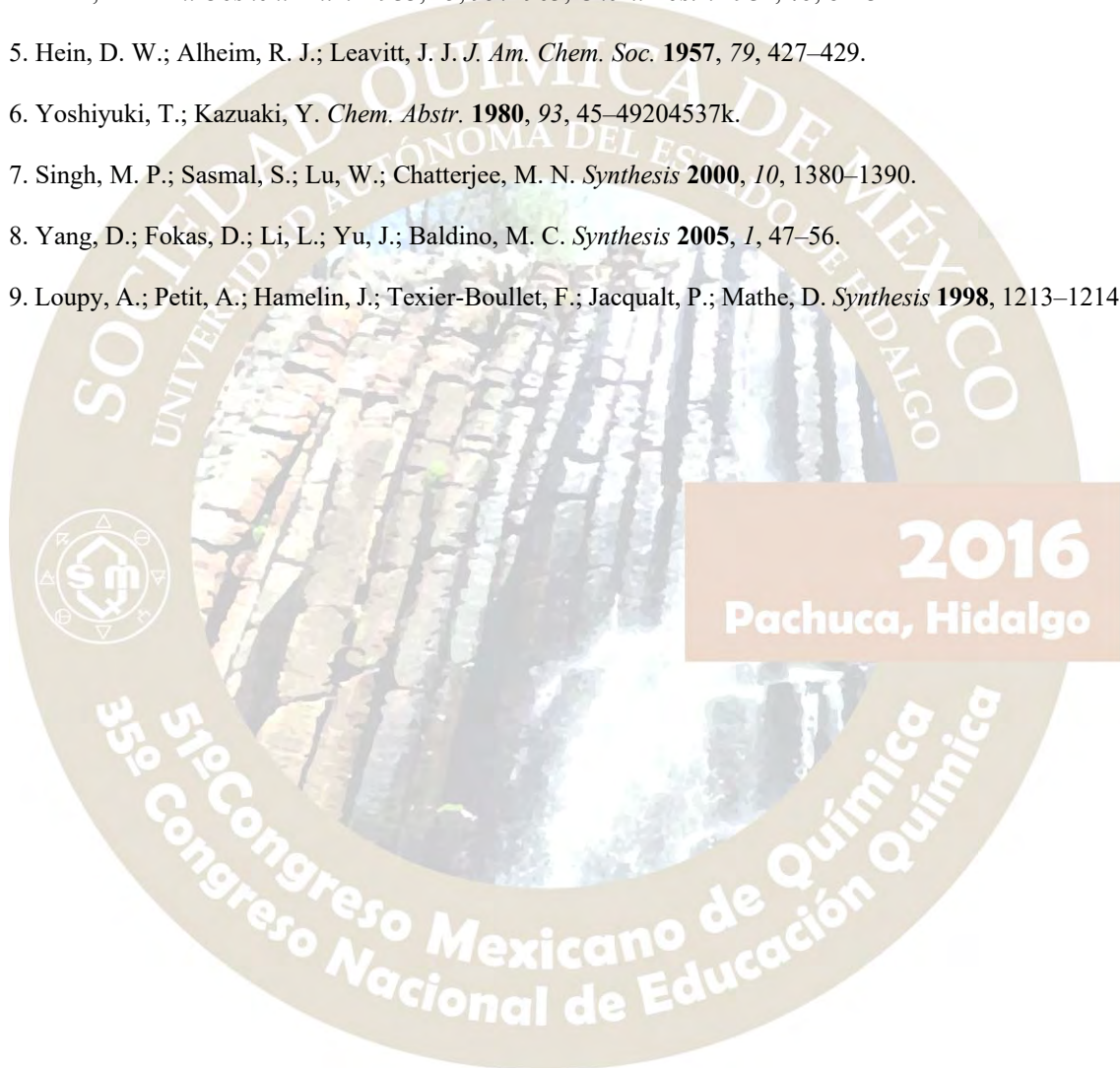
La combinación de las energías IR-US dan buenos resultados, en tiempos cortos de reacción. Por lo que hemos desarrollado un método simple, rápido y eficiente para la preparación de 2-aril-1*H*-benzimidazoles, utilizando reactivos fácilmente disponibles y baratos.

Agradecimientos

Agradecemos a la DGAPA-UNAM el apoyo al Proyecto IN218515.

Referencias.

1. (a) Tebbe, M. J.; Jensen, C. B.; Spitzer, W. A.; Franklin, R. B. *Antiviral Res.* **1999**, *42*, 25–33; (b) Sharma, S.; Abuzar, S. *Prog. Drug. Res.* **1983**, *27*, 85–161.
2. (a) Spasov, A. A.; Yozhitsa, I. N.; Bugaeza, L. L.; Anisimova, V. A. *Pharma.Chem. J.* **1999**, *33*, 232; (b) Preston, P. N. *The Chemistry of Heterocyclic Compounds, Benzimidazoles and Congeneric Tricyclic Compounds*; John Wiley & Sons: New York, **1980**; Vol. 40, Part 2; Chap. 10.
3. Wright, J. B. *Chem. Rev.* **1951**, *48*, 397; (b) Preston, P. N. *Chem Rev.* **1974**, *74*, 279.
4. Efras, L. S. *Zh. Obshch. Khim.* **1953**, *23*, 957–963; *Chem. Abstr.* **1954**, *48*, 8223a.
5. Hein, D. W.; Alheim, R. J.; Leavitt, J. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, *79*, 427–429.
6. Yoshiyuki, T.; Kazuaki, Y. *Chem. Abstr.* **1980**, *93*, 45–49204537k.
7. Singh, M. P.; Sasmal, S.; Lu, W.; Chatterjee, M. N. *Synthesis* **2000**, *10*, 1380–1390.
8. Yang, D.; Fokas, D.; Li, L.; Yu, J.; Baldino, M. C. *Synthesis* **2005**, *1*, 47–56.
9. Loupy, A.; Petit, A.; Hamelin, J.; Texier-Boullet, F.; Jacqualt, P.; Mathe, D. *Synthesis* **1998**, 1213–1214.



SÍNTESIS DE 5-NITRO-1*H*-BENZIMIDAZOLES Y 5-AMINO-1*H*-BENZIMIDAZOLES 2-SUSTITUIDOS CON EL EMPLEO DE DIFERENTES FUENTES ALTERNAS DE ENERGÍA

Ricardo Alfredo Luna Mora, Francisco Barrera Téllez, Ángeles Torres Reyes, José Guillermo Penieres Carrillo

1 Sección de Química Orgánica, Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán-Universidad Nacional Autónoma de México, Campo 1 Avenida 1 de mayo, Cuautitlán Izcalli, Estado de México, México, C.P. 54740. paulricardo1@yahoo.com.mx

Resumen.

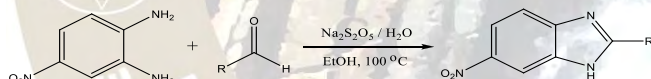
Se presentan los resultados de la síntesis de una serie de 5-nitro-1*H*-benzimidazoles y 5-amino-1*H*-benzimidazoles 2-sustituidos empleando diferentes fuentes de energía (térmica, infrarrojo, ultrasonido, la combinación simultánea de las dos últimas, y microondas), estableciendo la mejor opción energética para cada serie.

Síntesis de 5-nitro-1*H*-benzimidazoles y 5-amino-1*H*-benzimidazoles 2-sustituidos con el empleo de

Introducción.

El núcleo de benzimidazol es una importante estructura en química medicinal que muestra un amplio espectro de actividades farmacológicas. Teniendo actividades de índole antiparasitario, antimicrobiano^{1,2} antitumoral,³ antihistamínicos.⁴ Generalmente, 2-arilbenzimidazoles han sido preparados por ciclocondensación de 1,2-feilendiamina con ácidos carboxílicos bajo condiciones de deshidratación⁵ o con aldehídos bajo condiciones oxidativas,⁶ en donde se han empleado diversos reactivos como el nitrobenzeno,⁷ y aire.⁸ En la mayoría de los casos, se requieren por lo menos 4 a 48 h, dando rendimientos entre 30 a 75%.

Resultados y Discusión.



2016
Pachuca, Hidalgo

Tabla 1. Síntesis de benzimidazoles sustituidos en la posición 2 y 5

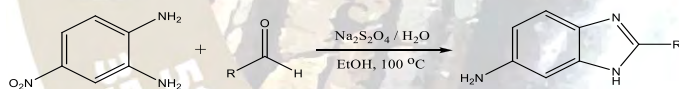
BENZIMIDAZOL	TÉRMICA*	IR	US**	IR-US	MICROONDAS
B1 R = H	2 h / 98%	40 min / 45%	32 min / 55%	28 min / 67%	25 min / 70%
B2 R = C ₆ H ₅	4 h / 89%	50 min / 49%	17 min / 60%	19 min / 71%	18 min / 87%
B3 R = C ₆ H ₄ - <i>p</i> -NO ₂	5h / 82%	1 h 15 min / 39%	24 min / 53%	20 min / 63%	22 min / 82%
B4 R = C ₆ H ₄ - <i>m</i> -NO ₂	4 h / 87%	1 h / 38%	43 min / 46%	36 min / 57%	28 min / 80%

B5 R = C ₆ H ₄ -o-NO ₂	3 h / 86%	40 min / 36%	48 min / 69%	15 min / 59%	20 min / 74%
B6 R = C ₆ H ₄ -p-NH ₂	3 h / 58%	50 min / 32%	54 min / 42%	38 min / 42%	12 min / 67%
B7 R = C ₆ H ₄ -m-NH ₂	2 h 45 min / 54%	55 min / 36%	47 min / 48%	32 min / 50%	40 min / 73%
B8 R = C ₆ H ₄ -o-NH ₂	2 h min / 70%	40 min / 55%	38 min / 70%	29 min / 77%	30 min / 75%
B9 R = C ₆ H ₄ -p-N(CH ₃) ₂	2 h 10 min / 90%	50 min / 37%	37 min / 61%	30 min / 59%	24 min / 87%
B10 R = C ₆ H ₃ -3,4-(OMe) ₂	2h25min/93%	55 min / 34%	39 min / 53%	29 min / 60%	30 min / 88%

* T= 80 °C. ** T= 90 °C

En la síntesis de 5-nitro-1*H*-benzimidazoles-2-sustituidos, las microondas fueron la mejor fuente de energía y posteriormente a segunda mejor opción es la fuente de energía IR-US, seguida de la energía de IR, entendiéndose nuevamente que las energías combinadas de IR-US y US tienen que ser empleadas en pulsaciones de 2 minutos y dejándolas enfriar mientras que en microondas la irradiación es continua.

Síntesis de 5(6)-aminobenzimidazoles 2-sustituidos



2016
Pachuca, Hidalgo

Tabla 2. Síntesis de benzimidazoles sustituidos en la posición 2 y 5

BENZIMIDAZOL	TÉRMICA* 80°C	IR 100°C	US** 90°C	IR-US 100°C	MICROONDAS 100°C
C1 R = H	3 h / 86%	40 min / 65%	18 min / 65%	12 min / 87%	21 min / 90%
C2 R = C ₆ H ₅	2.5 h / 93%	30 min / 73%	14 min / 73%	12 min / 91%	15 min / 97%
C3 R = C ₆ H ₄ -p-NO ₂	3.6 h / 83%	40 min / 60%	30 min / 78%	20 min / 83%	5 min / 90%
C4 R = C ₆ H ₄ -m-NO ₂	4 h / 83%	30 min / 50%	33 min / 76%	23 min / 77%	6 min / 91%

C5 R = C ₆ H ₄ - <i>o</i> -NO ₂	5 h / 76%	25 min / 72%	28 min / 89%	15 min / 69%	8 min / 89%
C6 R = C ₆ H ₄ - <i>p</i> -NH ₂	3 h / 84%	47 min / 57%	37 min / 72%	22 min / 72%	14 min / 83%
C7 R = C ₆ H ₄ - <i>m</i> -NH ₂	3 h / 86%	30 min / 56%	20 min / 68%	19 min / 78%	13 min / 85%
C8 R = C ₆ H ₄ - <i>o</i> -NH ₂	3 h / 78%	40 min / 80%	35 min / 80%	27 min / 77%	18 min / 82%
C9 R = C ₆ H ₄ - <i>p</i> -N(CH ₃) ₂	2 h / 83%	30 min / 85%	26 min / 61%	20 min / 69%	12 min / 94%
C10 R = C ₆ H ₃ -3,4-(OMe) ₂	2 h / 89%	25 min / 86%	20 min / 73%	13 min / 70%	10 min / 93%

* T= 80 °C. ** T= 90 °C

Los resultados obtenidos hasta el momento, muestran que la mejor fuente de energía es la de microondas; si se pudiera dar en una sola pulsación la combinación de energías IR-US y con US, pudiera ser que éstas dos últimas fueran igual de efectivas que las microondas o inclusive hasta mejores.

Materiales y Métodos.

Los reactivos empleados fueron marca Sigma-Aldrich y se usaron sin previa purificación. Para energía de infrarrojo se usó una lámpara OSRAM de 250W, filamento de titanio. El equipo de ultrasonido es Cole-Parmer Inst. CPX500 de 20 KHz. El equipo de microondas es ESEVE-MIC-1 de 762W y 60Hz de frecuencia.

Procedimiento general: En un matraz de 50 mL se disolvieron *o*-fenilendiamina (5 mmol, 0.554g) o la *o*-nitroanilina (5 mmol, 0.70 g) y el aldehído correspondiente (5 mmol) en etanol (5-8 mL). A esta solución se agregó Na₂S₂O₅ (5 mmol, 0.95 g) o Na₂S₂O₄ (20 mmol, 3.5 g) disuelto en 5-8 mL de agua. La mezcla de reacción fue irradiada con la energía correspondiente por el tiempo indicado en las Tablas 1-2. Después de completada la reacción (según lo monitoreado por cromatografía en capa fina), la mezcla de reacción se dejó enfriar a temperatura ambiente y entonces se agregó hielo-agua, se agitó y se filtró en sólido formado.

Conclusiones

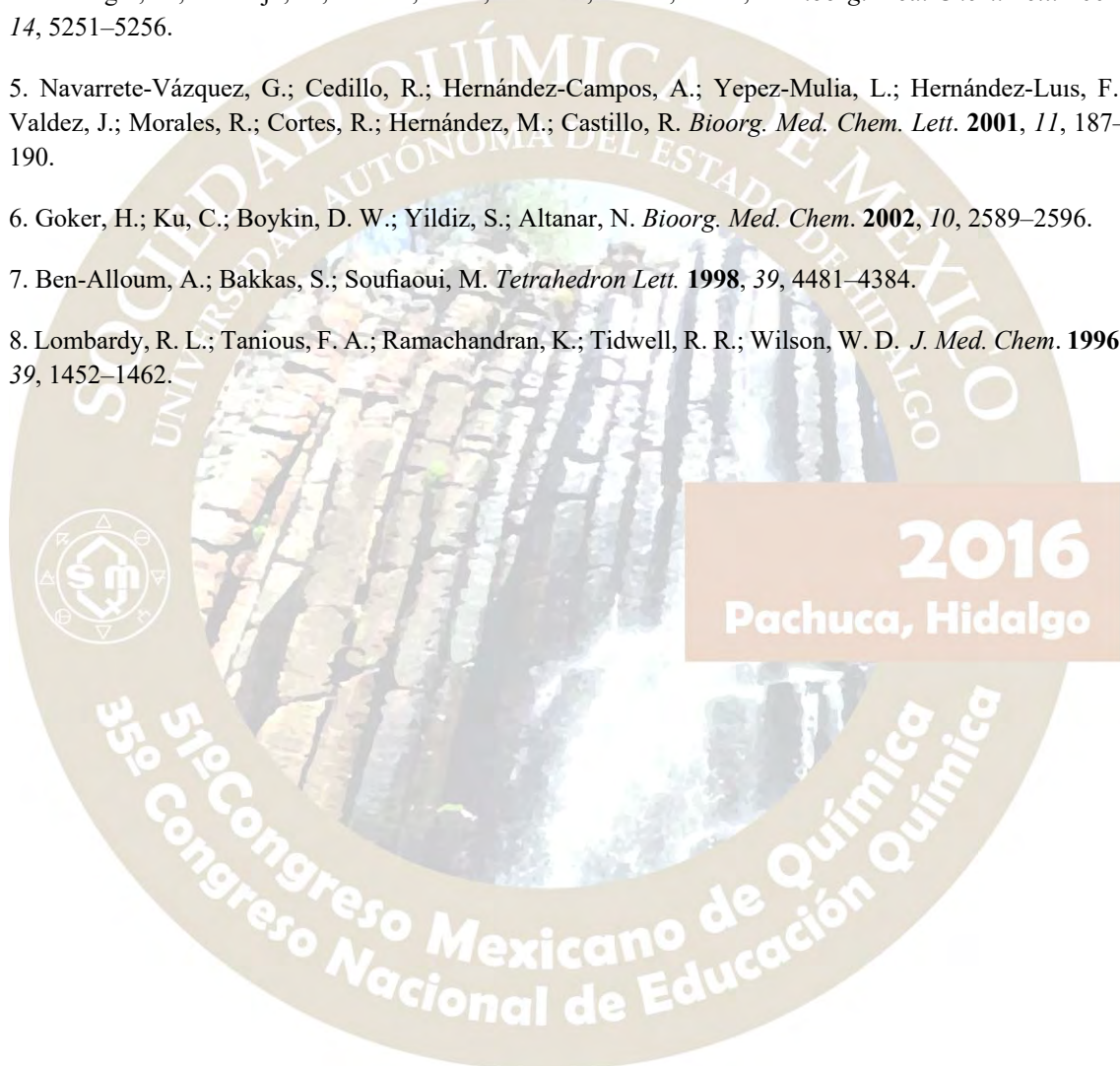
La combinación de las energías IR-US dan buenos resultados, en tiempos cortos de reacción. Por lo que hemos desarrollado un método simple, rápido y eficiente para la preparación de 2-aril-1*H*-benzimidazoles utilizando reactivos fácilmente disponibles y baratos y una lámpara de infrarrojo y un equipo de ultrasonido. Reacciones que requieren horas de calentamiento convencional se pueden lograr a menudo en minutos por el calentamiento por infrarrojo (IR) y una combinación de las energías infrarrojo-ultrasonido (IR-US).

Agradecimientos

Agradecemos a la DGAPA-UNAM el apoyo al Proyecto IN218515.

Referencias.

1. Navarrete-Vázquez, G.; Yepez-Mulia, L.; Hernández-Campos, A.; Tapia, A.; Hernández-Luis, F.; Cedillo, R.; González, J.; Martínez-Fernández, M.; Martínez-Grueiro, M.; Castillo, R. *Bioorg. Med. Chem.* **2003**, *11*, 4615–4622.
2. Ozden, S.; Atabey, D.; Yıldız, S.; Goker, H. *Bioorg. Med. Chem.* **2005**, *13*, 1587–1597.
3. Andrzejewska, M.; Yepez-Mulia, L.; Cedillo-Rivera, R.; Tapia, A.; Vilpo, L.; Vilpo, J.; Kazimierczuk, Z. *Eur. J. Med. Chem.* **2002**, *37*, 973–978.
4. Terzioglu, N.; van Rijn, R.; Bakker, R. A.; De Esch, I. J. P.; Leurs, R. *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2004**, *14*, 5251–5256.
5. Navarrete-Vázquez, G.; Cedillo, R.; Hernández-Campos, A.; Yepez-Mulia, L.; Hernández-Luis, F.; Valdez, J.; Morales, R.; Cortes, R.; Hernández, M.; Castillo, R. *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2001**, *11*, 187–190.
6. Goker, H.; Ku, C.; Boykin, D. W.; Yıldız, S.; Altanar, N. *Bioorg. Med. Chem.* **2002**, *10*, 2589–2596.
7. Ben-Alloum, A.; Bakkas, S.; Soufiaoui, M. *Tetrahedron Lett.* **1998**, *39*, 4481–4384.
8. Lombardy, R. L.; Taniou, F. A.; Ramachandran, K.; Tidwell, R. R.; Wilson, W. D. *J. Med. Chem.* **1996**, *39*, 1452–1462.



ACERCAMIENTO VERDE PARA PRODUCIR DIINDOLILMETANOS MEDIANTE TRIBOQUÍMICA

Amira Jalil Fragoso Medina¹, María Olivia Noguez Córdova¹, Gabriel Arturo Arroyo Razo¹, Francisco Javier Pérez Flores², Vladimir Carranza Tellez³, René Miranda Ruvalcaba¹.

1) Departamento de Ciencias Químicas, Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán, Universidad Nacional Autónoma de México, Av. 1ro de Mayo s/n, Colonia Santa María las Torres, Cuautitlán Izcalli, Estado de México, 54740, México.

2) Instituto de Química, Universidad Nacional Autónoma de México, Circuito Exterior, Ciudad Universitaria. Delegación Coyoacán, Ciudad de México, 04510, México.

3) Laboratorio de espectrometría de masas, Centro de Química ICUAP, BUAP, Puebla México C.P. 72570.

1) amirakhalil2001@yahoo.com.mx

Resumen:

En este trabajo se presentan los resultados correspondientes a la producción de una serie amplia de moléculas de la clase de los diindolilmetanos; lo anterior mediante un acercamiento verde (ausencia de solvente, uso de una arcilla bentonítica como catalizador y utilizando triboquímica para la activación). Los tiempos de reacción son cortos y los rendimientos buenos en comparación a los previamente publicados en la literatura. Agradecimiento Beca doctoral CONACyT 259603.

Introducción:

Los diindolilmetanos (**DIIMs**) y sus análogos (diseñados específicamente) son una clase importante de compuestos orgánicos, debido a sus interesantes aplicaciones farmacéuticas, resaltando su efecto apoptótico sobre varias líneas cancerígenas; en lo particular el 3,3'-diindolilmetano (**DIM**), producto principal de la condensación ácida del 3-indolilcarbinol (**I3C**), la cual se realiza de forma natural en el estómago al consumir vegetales de la familia *crucifer* (1); tanto el **I3C** como el **DIM** inducen apoptosis en células cancerígenas (2-4).

Por otro lado, como consecuencia de la preocupación por el daño ambiental en la década de los 90's surgió, la Química Verde, una filosofía para prevenir la contaminación a través del diseño e implementación de procesos y productos que minimicen o eliminen el uso y generación de productos químicos que puedan tener un efecto adverso al entorno; ésta es una alternativa **eco-amigable** a las prácticas convencionales. La Química Verde, se encuentra protocolizada en 12 principios establecidos por Anastas y Warner, mismos que enmarcan su protocolo (5). Respecto a lo anteriormente mencionado, cabe resaltar el principio 6 (eficiencia energética: los requerimientos energéticos en un proceso químico se catalogan por su impacto económico y al ambiente) en el cual se logra incidir, al activar las reacciones con diferentes métodos alternos (infrarrojo, microondas, ultrasonido y triboquímica, es necesario hacer notar que la esta última es el de mayor actualidad y relevante por su alta incidencia en la química verde, como se describe en la literatura química) al tradicional (mantilla de calentamiento). De particular interés para este trabajo lo es la triboquímica (TQ), la cual se realiza usando un molino mezclador o molino planetario en el que se logra llegar a la energía de activación, debido a la fricción de los materiales involucrados, lográndose un arreglo cristalino diferente al inicial, regularmente en condiciones exentas de solvente (6).

De acuerdo a lo anterior el objetivo del presente trabajo fue incidir en el protocolo de la química verde activando las reacciones mediante triboquímica, empleándose una arcilla bentonítica (TAFF) como catalizador, en ausencia de solvente, adecuaciones que sirvieron para generalizar la obtención de moléculas de la clase de los **DIIMs**.

Resultados y discusión de resultados

En la Figura 1 y en la Tabla 1, se presentan de manera resumida las condiciones de reacción empleadas así como los resultados correspondientes.

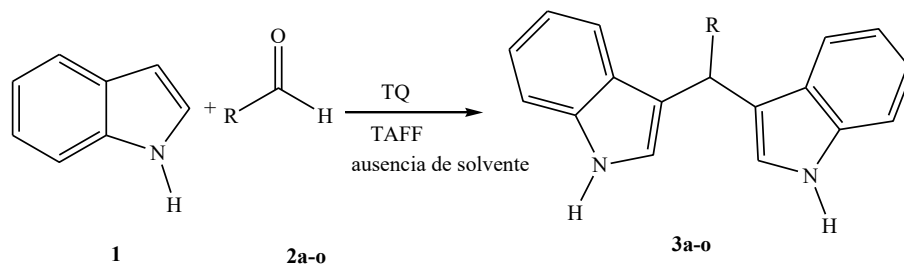


Figura 1.

Tabla 1. Producción de diindolilmetanos asistida por triboquímica 3a-o.

Experimento	Sustrato/Producto	tiempo (min)	Rendimiento (%)
1	2a: Formaldehído/3a: di(1 <i>H</i> -indol-3-il)metano	90	40
2	2b: Acetaldehído/3b: di(1 <i>H</i> -indol-3-il) metilmetano	90	49
3	2c: Benzaldehído/3c: di(1 <i>H</i> -indol-3-il) fenilmetano	40	90
4	2d: Ácido 2-formilfenilborónico/3d: ácido 2-(di(1 <i>H</i> -indol-3-il)metil)fenilborónico	60	53
5	2e: Ácido 3-formilfenilborónico /3e: ácido 3-(di(1 <i>H</i> -indol-3-il)metil)fenilborónico	60	42
6	2f: Ácido 4-formilfenilborónico /3f ácido 4-(di(1 <i>H</i> -indol-3-il)metil)fenilborónico	60	42
7	2g: 4- <i>N,N</i> -Dimetilaminobenzaldehído/3g: (4- <i>N,N</i> -dimetilaminofenil) di(1 <i>H</i> -indol-3-il)metano	90	45
8	2h: 2-Nitrobenzaldehído/3h: (2-nitrofenil)di(1 <i>H</i> -indol-3-il)metano	90	93
9	2i: 3-Nitrobenzaldehído/3i: (3-nitrofenil)di(1 <i>H</i> -indol-3-il))metano	60	80
10	2j: 4-Nitrobenzaldehído/3j: (4-nitrofenil)di(1 <i>H</i> -indol-3-il))metano	60	70
11	2k: 4-Metoxybenzaldehído/3k: (4-metoxifenil)di(1 <i>H</i> -indol-3-il))metano	90	39

12	2l: 2-Clorobenzaldehído/ 3l: (2-clorofenil)di(1 <i>H</i> -indol-3-il)metano	120	69
13	2m: 4-Clorobenzaldehído/ 3m: (4-clorofenil)di(1 <i>H</i> -indol-3-il)metano	90	68
14	2n: Isoftalaldehído/ 3n: bis-[(3-fenil)di(1 <i>H</i> -indol-3-il)]metano	90	74
15	2o: Tereftaldehído/ 3o: bis-[(4-fenil)di(1 <i>H</i> -indol-3-il)]metano	120	76

El análisis de la tabla 1 indica que los productos se obtuvieron con rendimientos de moderados a buenos (39-92 %) además de que los tiempos de reacción (40-120 minutos) son comparables con los reportados en la literatura con respecto al método tradicional, se hace adecuado mencionar que la variación en los rendimientos obtenidos se atribuye a la naturaleza de los aldehídos. Los productos de reacción fueron identificados o caracterizados por métodos espectroscópicos comunes ¹H RMN, ¹³C RMN, EMIE, EMIE-AR; a continuación se presentan los datos inherentes a uno de ellos información congruente con lo descrito en la literatura.

3a.- Sólido rojo; p.f. 167 °C; rendimiento 40 %; EMIE (70 eV) *m/z* (ar %) [asignación]: 246 (30) M⁺, 245 (31) [M-1]⁺, 217 (15) [M-29]⁺, 117 (100) [M-indolilo]⁺; EMIE-AR: Composición elemental C₁₇H₁₄N₂; observado 246.1147; estimado 246.1157, error ppm: -4.1; US 12, datos consistentes para C₁₇H₁₄N₂; ¹H RMN (acetona-d₆) δ ppm: 4.22 s, (CH₂); 6.46 d, (CH); 7.33 m, (CH Ar); 9.96 s, (NH); ¹³C RMN (acetona-d₆) δ ppm: 39 (CH₂), 100 (CHNH), 112 (C), 110-125 (C-Ar).

Materiales y Equipo

Los reactivos empleados en este trabajo fueron adquiridos de la compañía Aldrich; estos fueron utilizados sin tratamiento previo. Los solventes: *n*-hexano, AcOEt, EtOH y acetona fueron grado analítico siendo utilizados sin tratamiento alguno. La arcilla bentonítica utilizada como catalizador fue adquirida de manera comercial como TAFF.

La purificación de los productos se realizó por cromatografía en capa preparativa utilizando una placa de vidrio (20 X 20 cm) recubierta por sílica gel G/UV254 (Macherey-Nagel).

Para la activación se utilizó un molino de bolas marca "Retsch" Modelo PM100 con agitación planetaria de alta velocidad usando un reactor de acero inoxidable de forma cilíndrica con capacidad de 12 mL (30 x 30 mm de diámetro), 6 balines de acero inoxidable de 1 cm de diámetro.

En cuanto a la espectroscopia; los espectros de ¹H RMN fueron registrados en un espectrómetro Varian Mercury-300 a 300 MHz y a 75 MHz en el caso de los espectros de ¹³C RMN usando TMS como referencia interna y los espectros de masas se obtuvieron utilizando un espectrómetro de masas JEOL MStation MJS-700.

Método

Se colocaron el 0.5 mmol del aldehído correspondiente y 1 mmol de indol (2 mmol en el caso del isoftaldehído y del tereftaldehído) para formar el **DIIM** correspondiente, se agregaron 70-90 mg de arcilla

bentonítica (TAFF), como catalizador, y se agregaron los balines metálicos al reactor, enseguida se puso en funcionamiento el molino de bolas durante el tiempo determinado (40-120 minutos) y cuando éste transcurrió la reacción se trasvasó a un frasco de vidrio limpio y seco se filtró a gravedad la mezcla de reacción con el fin de eliminar la arcilla bentonítica que se utilizó como catalizador.

Conclusión: Se generó un nuevo método para obtener una serie de moléculas de la clase de los **DIIMs** mediante activación triboquímica con una adecuada incidencia en el protocolo de la química verde.

Agradecimiento Amira Jalil Fragoso Medina agradece por la Beca CONACYT 259603

Referencias:

- (1) M. Beaver, Y. T. Wei, E. I. Skolowski, D. E. Williams, *Toxicology and Applied Pharmacology*, **2012**, 263, 345.
- (2) D. Chen, M. Qi, K. Auburn, T. Carter, *The Journal of Nutrition*, **2001**, 131, 3294-3302.
- (3) M. Rahimi, K. L. Huang, C. K. Tang, *Cancer Letters*, **2010**, 295, 59.
- (4) M. Chakrabarty, R. Basak, Y. Harigaya, *Heterocycles*, **2001**, 55, 2431.
- (5) Anastas P. y Warner J. *Green Chemistry. Theory and Practice*. Oxford University Press New York, USA, **1998**.
- (6) G.-W. Wang, Mechanochemical Organic Synthesis, *Chem. Soc. Rev.*, **2013**, 42, 7668.

2016
Pachuca, Hidalgo

RELEVANCIA DE LA PLANEACIÓN EXPERIMENTAL PARA TRANSITAR DE LA QUÍMICA ORGÁNICA CLÁSICA A LA QUÍMICA ORGÁNICA VERDE¹ (SÍNTESIS DE UNA HIDANTOÍNA EMPLEANDO ENERGÍA ALTERNA) PAPIME PE203916.

Judith García Arellanes, María del Pilar Castañeda Arriaga, René Miranda Ruvalcaba, María Olivia Noguez Córdova, Gabriel Arturo Arroyo Razo.

Departamento de Ciencias Químicas, Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán Campo 1, Universidad Nacional Autónoma de México, Edificio L-1, Lab. L-122. Av. 1° de Mayo s/n, esquina con Av. del vidrio, Colonia Santa María de las Torres, Cuautitlán Izcalli, Estado de México, C.P. 54740, Tel 56 23 20 56. maestra3judithgarcia@hotmail.com

Resumen.

Este trabajo dimensiona la relevancia de la planeación experimental en los laboratorios, proponiendo la estructura de un diagrama de flujo verde, con elementos que correlacionen **beneficio-integridad física-bajo o nulo impacto ambiental-costo-acercamiento verde** y propicien la concientización del experimentador acerca de su actuación e influencia sobre el medio contribuyendo a un trabajo experimental que tienda a la sostenibilidad, para transitar de la Química Orgánica Clásica a la Química Orgánica Verde.

Introducción.

La contaminación ambiental ha tomado gran relevancia en las últimas décadas, principalmente por la notoriedad de los daños que el planeta ha recibido. Para abatir dicha afectación, se necesita de un desarrollo ecológicamente sostenible, así como de la implementación de la educación con conciencia ambiental y de respeto a la naturaleza, acompañada de acciones concretas que disminuyan el deterioro ambiental². Indudablemente, los nuevos retos del siglo XXI deben impactar en la enseñanza a nivel experimental en la formación de profesionistas, comenzando en los centros de educación media y continuarla en la superior, por lo que se busca mejorar la enseñanza en diferentes rubros que sigan apoyando y refuercen no tan solo los contenidos de los programas de estudio de las asignaturas del área de las Ciencias Químicas, sino también, concientizando, modificando acciones y procedimientos que conduzcan a mantener el medio ambiente viable y disminuir en lo posible, el deterioro de los ecosistemas y de la salud de las personas, animales y vegetales³.

Exposición.

En este trabajo se pone de manifiesto, la relevancia de la planeación experimental tanto en los laboratorios de docencia, de investigación así como a nivel industrial, cuyo inicio parte de un cambio de paradigma que propicie acciones responsables durante la actividad experimental en el laboratorio, y que atienda el compromiso que se tiene con el ambiente en nuestro ámbito laboral y profesional, que ayude a contribuir a un trabajo experimental que tienda a la sostenibilidad⁴ de manera crítica.

Método.

En primera instancia, proponemos la elaboración de un diagrama de flujo verde (Figura 1), que permita visualizar de forma rápida y ágil, a modo de escaparate, algunos elementos que propicien la concientización del experimentador acerca de su actuación e influencia sobre el medio, que correlacionen **beneficio-integridad física-bajo o nulo impacto ambiental-costo-acercamiento verde**⁵ como:

- El **trabajo a microescala** abate: costos, riesgos, tiempo, etc.; reduce la exposición a sustancias potencialmente tóxicas y la posibilidad de explosión e incendios, mejorando el aprovechamiento presupuestal.

- El **costo de la práctica**: guía decisiones de inversión, permite comparar los costos entre otros métodos, fija precio, etc., cuya ponderación hace viable o no un proyecto
- El **rendimiento alto** del producto: disminuye la generación de residuos, mejorando los costos etc., y desencadena un máximo aprovechamiento de la materia prima.
- La **cultura de higiene y seguridad** resalta como previsor de: riesgos, accidentes, daños, altos costos de operación, apoya los lineamientos que establece la Secretaría del Trabajo y Previsión social y a las normas NOM-005-STPS-199, relativas a las condiciones de seguridad e higiene, etc.
- Los **pictogramas CRETIB⁶** que: alertan de peligros y riesgos de sustancias químicas, previniendo con ello accidentes, apoya a la norma NOM-118-STPS-2000, relativa al sistema para la identificación de peligros y riesgos por sustancias químicas.

Figura 1. Diagrama de flujo verde de la síntesis de 5,5-difenilhidantoina utilizando energía alterna de activación

a) Mezcle								
12(2)	0.5g	Bencilo						
12(9)	0.25g	Urea						
5(9)	7.5 mL	Etanol						
5(2)	1.5 mL	Hidróxido de sodio						

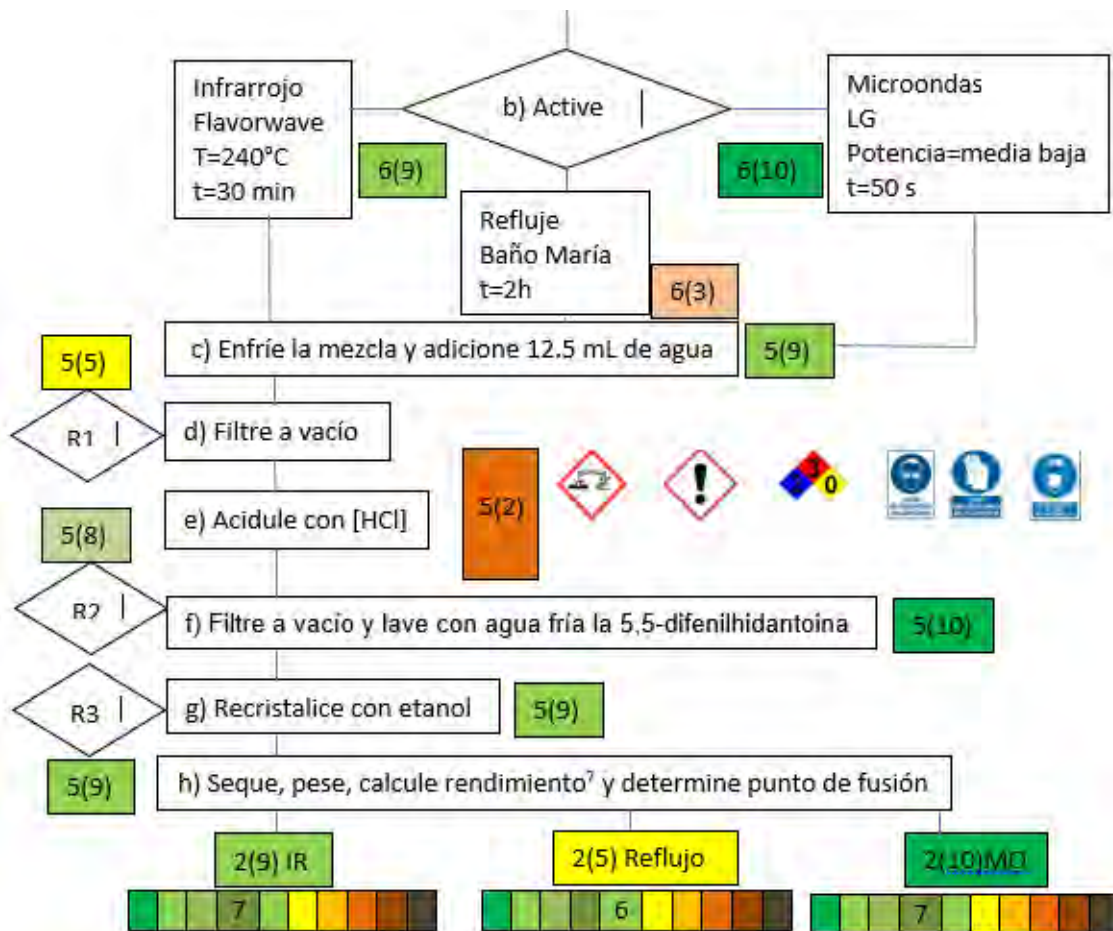


Tabla 1. Tratamiento de residuos (R).

R	Compuesto	Tratamiento
R1	Difenilacetilendiurea	Guardar para su estudio.
R2	Fase acuosa	Medir pH, neutralizar y desechar a la tarja.
R3	Etanol con trazas de producto	Filtrar, destilar y reusar.

- Los **rombos NFPA**: advierten grados y niveles de peligrosidad, promoviendo protección y prevención contra el fuego.
- Los **indicadores verdes**: aportan criterios cualitativos y semicuantitativos de lo amigable (verde) que es el experimento, que nos permiten continuar o hacer una pausa para modificar al proceso.
- Los **residuos generados**: conllevan a analizar su naturaleza y demandan su gestión para evitar daños al ambiente y a la salud.
- El **tratamiento de residuos**: promueve la recuperación de recursos, el aprovechamiento de material de reciclaje, ahorro en costos por reutilización de un efluente tratado o materia prima reciclada, disminución en la necesidad de mantenimiento de equipos (aire más limpio), pone en marcha el cumplimiento de normas y permisos, que evita el pago de multas, etc. (Tabla 1). Aquí

es conveniente resaltar, que como versa el principio uno, es preferible no generar residuos y como sabemos en el ámbito químico eso es difícil, entonces se opta por planear que los residuos que se generen no dañen al ambiente, por lo que al planear el tratamiento de los residuos desde el diseño del proceso, también se estará incidiendo tanto en el principio número 1 como el 10, es decir que lo que quede al final podrá ser reutilizado, reciclado o reducido y lo que se vierta al drenaje será biodegradable, por lo tanto, se tendrá un mínimo impacto ecológico.

CRETIB=Corrosivo, reactivo, explosivo, tóxico, inflamable, biológico infeccioso.

NFPA= National Fire Protection Association.

LGPGIR=Ley General para la Prevención y Gestión Integral de los Residuos.

R=Residuo **MO**=Microndas **IR**=Infrarrojo

Conclusiones. La estructura de un diagrama de flujo experimental verde, es enriquecido si se consideran elementos que propicien la concientización del experimentador acerca de su actuación e influencia sobre el medio, que correlacionen **beneficio-integridad física-bajo o nulo impacto ambiental-costos-acercamiento verde**, y por un lado, conduce a realizar prácticas experimentales seguras, pues se manifiestan a favor de reforzar la seguridad en el laboratorio resguardando con ello, la integridad física de las personas, el medio ambiente y el inmueble; por otra parte, permite aplicar los conocimientos del practicante en su trabajo experimental, lo habilita para identificar problemas y presentar alternativas de solución y le permite desarrollar capacidades como: tomar decisiones oportunas donde pone en juego su capacidad metodológica y creativa de resolución científica y profesional de los problemas fundamentales del campo Químico en el contexto real, lo cual conduce a generar áreas de oportunidad en su planeación experimental, cumpliendo así el objetivo: seguir abriendo brecha para transitar de la Química Orgánica Clásica a la Química Orgánica Verde.

Referencias.

1. Anastas, P. T. & Warner J. C. (1998). Green Chemistry: Theory and Practice (p.30). New York, U.S.A.: Oxford University Press.
2. Educación para la sostenibilidad (2005). Década por una educación para la sostenibilidad. <http://www.oei.es/decada/compromiso.htm>
3. Reyes-Sánchez, L.B. (2012). Aportación de la química verde a la construcción de una ciencia socialmente responsable. Educ. quim., 23 (2), 222-229.
4. Doria, S.M.C. (2009). Química verde: un nuevo enfoque para el cuidado del medio ambiente. Educ. quim., 20 (4), 412-420.
5. Morales, G. M. L., Martínez, J. O., Reyes-Sánchez, L. B., Hernández, O. M., Arroyo, R. G. A., Obaya, V. A., et al. (2011). ¿Qué tan verde es un experimento? Educ. Quim., 22(3), 240-248.
6. CEP hazard symbols (2009). penarth management. New Hazard Symbols (Pictograms) introduced under the CLP Regulations. <http://www.penarth.co.uk/about/Guides/CLP-Hazard-symbols-for-Resource.pdf>
7. Lancaster, M. Green Chemistry: an introductory text, UK, RSC, Cambridge, 2002.

TRANSFORMACIÓN DE LA ENSEÑANZA EXPERIMENTAL DE LA QUÍMICA ORGÁNICA CLÁSICA HACIA LA QUÍMICA ORGÁNICA VERDE (NITRACIONES VERDES EN ANILLOS BENCÉNICOS) PAPIME PE203916.

Ángel Reyes González¹, Judith García Arellanes¹, María del Pilar Castañeda Arriaga¹, Bernardo Francisco Torres¹, René Miranda Ruvalcaba¹, María Olivia Noguez Córdova¹, Gabriel Arturo Arroyo Razo¹.

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, Tel 56 23 20 56. garroyo@unam.mx.

Resumen

Los anillos se pueden nitrar con una mezcla de HNO₃ y H₂SO₄ concentrados, este proceso es realmente importante para la industria de los explosivos, pigmentos y farmacia pero genera residuos muy corrosivos y tóxicos, por lo tanto contaminantes, por lo que el motivo de transformar esta práctica es utilizar reactivos menos dañinos para el ambiente como lo son el nitrato de calcio y el ácido acético empleando fuentes alternas de activación como la irradiación en el infrarrojo todo lo anterior para estar acorde con la filosofía de la Química Verde.

La Química Verde, también denominada Química Sostenible, 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: disolventes que no sean inflamables, ni tóxicos, que no produzcan emisiones de compuestos orgánicos volátiles.
- 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 los efectos adversos tanto respecto a la exposición de las personas como respecto a 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, como la aplicación de la microescala y las diversas fuentes de activación

de reacciones, asimismo se incluirá una propuesta fundamentada con base al protocolo de la Química Verde y a nuestra experiencia académica, donde se vincula la docencia y la investigación y se analice “Que tan verde es una metodología o proceso” porque es revelador analizar, evaluar y visualizar que tan benignos son los diversos procedimientos experimentales relacionados con las diversas 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 el nivel de riesgo de sustancias tóxicas, minimizar el número de accidentes, reducir la cantidad de residuos, fomentar la creatividad e inventiva en el diseño de materiales de laboratorio, tomar conciencia de la importancia del escalamiento de los experimentos, 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.

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. Todas estas reacciones pueden ser llevadas a cabo seleccionando los reactivos y condiciones apropiadas.

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 calcio y el ácido acético, en sinergismo con una fuente de activación como la irradiación en el infrarrojo cercano. Como resultado de esta propuesta se obtuvo la nitración de un sistema aromático, con buenos rendimientos y condiciones de reacción muy amigables al ambiente.

Desarrollo Experimental

Método convencional

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 poner en baño de hielo. Agregar 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 $55\text{ }^\circ\text{C}$ (enfriando en baño de agua o hielo-agua de ser necesario). Cuando se ha agregado todo el benceno, adaptar un condensador a reflujo al matraz y caliente (mechero Bunsen) en baño de agua manteniendo la temperatura a $60\text{ }^\circ\text{C}$ 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 rebese los 214 °C, pues podría haber *m*-dinitrobenceno o compuestos polinitrados mayores que pueden provocar una explosión.

Método verde

Colocar en un matraz Erlenmeyer de 50 mL, 2 mL de ácido acético, y calentar, agregar 0.5 g de nitrato de calcio tetrahidratado al ácido acético y disolver, una vez disuelto el nitrato de calcio tetrahidratado, agregar 0.3 g de ácido salicílico (como sustrato aromático), una barra magnética y tapanlo con una bolita de algodón, colocar en el Flavor Wave Turbo® sobre un agitador magnético, introducir el matraz al Flavor Wave Turbo® y calentar a 121 °C (250°F) por 15 min, una vez transcurrido el tiempo, verter la solución del matraz en 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 en la estufa de ser necesario, pesar el producto para calcular su rendimiento y punto de fusión.

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
H₂SO₄	\$629.00	64 mL	\$40.0	\$320.00	\$3,200.00
HNO₃	\$1,555.00	56 mL	\$87.00	\$696.00	\$6,960.00
CaCl₂	\$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
Ca(NO₃)₂	\$1,723.00	4 G	\$6.90	\$55.2	\$552.00
Total			\$18.1	\$144.8	\$1,448.00

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(1,200 min electricidad)
Residuos	Mezcla sulfonítrica, benceno, dinitrobencenos o compuestos polinitrados.	Solución en agua de ácidos salicílico-acético y nitrato de calcio
Costo del equipo	El laboratorio cuenta con lo necesario	Reactor Infrarrojo (flavor wave) \$ 900.00
Tiempo (experimental)	200 min	45 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. Es conveniente mencionar que en el congreso se profundizará más sobre la metodología empleada rigiéndonos por la filosofía de la química verde.

EVALUACIÓN ECOLÓGICA: UN CRITERIO IDÓNEO EN LA EXPERIMENTACIÓN DE QUÍMICA ORGÁNICA. (UNA VÍA PARA CONTRIBUIR AL DESARROLLO SOSTENIBLE IMPLEMENTADO EN LA UNAM-FESC) PAPIME PE 203916

Bernardo Francisco Torres, María del Pilar Castañeda Arriaga, Judith García Arellanes, María Olivia Noguez Córdova, Inés Nicolás Vázquez, Gabriel A. Arroyo Razo, René Miranda Ruvalcaba

Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán, Campo 1, Universidad Nacional Autónoma de México, Cuautitlán Izcalli, C. P. 54740, Estado de México, México. bfcotorres@yahoo.com.mx

RESUMEN

Los profesores de química orgánica de la FES-Cuautitlán, se han interesado en incursionar en el proyecto académico-docente a cargo de la Unidad de Gestión Ambiental de la UNAM. Al respecto, su objetivo es incorporar a la enseñanza experimental y la investigación el cuidado del ambiente. En ese sentido, en este trabajo se pretende promover en los alumnos del área de química la enseñanza de la Química Verde, así como una propuesta metodológica de evaluación del acercamiento verde de experimentos y así contribuir a la introducción de esta metodología. Lo anterior enmarcado en el proyecto académico docente antes mencionado para motivar al alumno sobre el poder de decisión que él tiene para optar por la realización de procesos amigables al medio. **Los autores agradecen al proyecto PAPIME PE 203916**

INTRODUCCIÓN

El desarrollo de la química ha tenido en gran impacto en nuestra sociedad actual, ya que a partir de ella se han generado nuevos estilos de vida, esto debido a los conocimientos aportados por la química, un ejemplo de esto, es el surgimiento de la industria química en las áreas de salud, alimentación, construcción, transporte, entre otras, además de esto ha generado fuentes de trabajo y la apertura de nuevas licenciaturas universitarias que forman profesionales en las diferentes áreas del quehacer químico. Sin embargo, el desarrollo de la industria química ha traído como consecuencia la acumulación de residuos y productos de desecho que afectan al ser humano y deterioran el ambiente.¹ Un ejemplo de esto es el hecho de que en los últimos años se ha observado la acumulación: de plásticos, detergentes, plaguicidas y gases tóxicos que han generado un desequilibrio ambiental.

Al respecto, ha surgido un nuevo enfoque que tiene como objetivo prevenir o minimizar el daño al ambiente, este nuevo enfoque se conoce como Química Verde cuyo objetivo hace referencia al diseño de productos y procesos químicos que implican la reducción o eliminación de productos químicos peligrosos para el ser humano y el medio, al ofrecer alternativas de mayor compatibilidad ambiental, comparadas con los productos o procesos disponibles actualmente cuya peligrosidad es mayor y que son usados tanto por el consumidor como en aplicaciones industriales. Lo anterior implica, el uso de la química para prevenir la contaminación mediante el empleo de procesos que reduzcan la generación de subproductos, con la consiguiente maximización del aprovechamiento de las materias primas.^{2,3,4}

La aparición de estos efectos sobre el ambiente inició el desarrollo de legislaciones que tienen como finalidad abatir la emisión de contaminantes. El objetivo marcado es la sustitución de sustancias peligrosas usadas en la industria, y la mejora de los métodos de producción ya existentes, para minimizar el impacto ambiental.

Así, en 1991, se puso en marcha en los Estados Unidos el programa modelo de subvenciones a la investigación “Rutas sintéticas para la prevención de la contaminación”. Este programa proporcionó por primera vez ayuda para proyectos de investigación que incluyeron la prevención de la contaminación en la síntesis de sustancias químicas. De esta forma nació el concepto de Química Verde, que se rige por doce principios propuestos por Paul Anastas y John Warner (1998); con éstos se hace adecuado el analizar procesos químicos y establecer que tan verde puede ser una reacción química o un proceso industrial para la generación de un producto.³

Actualmente, los estudiantes de cualquier ámbito, y en especial en la educación superior, deben tender a formarse en las diferentes disciplinas dentro del marco de un aprendizaje integral que contemple amplios criterios de responsabilidad ética, cívica y ambiental. Desde esta perspectiva, el profesorado debe comprometerse a ofrecer los recursos necesarios y la información adecuada para una plena reflexión del estudiante en temas de materia medio ambiental para un desarrollo sostenible.⁵ La finalidad de este trabajo es aumentar las posibilidades de percepción de los estudiantes en estas materias por medio de la realización de prácticas bajo los criterios de “Química Verde” en las diferentes Áreas de incidencia.

Es conveniente mencionar que después de una profunda revisión en la literatura se encontró lo siguiente:

- Ningún manual de prácticas de Química Orgánica incluye la evaluación del factor de aceptabilidad ambiental en cada experimento.
- Los manuales de prácticas de laboratorio suelen obviar la importancia de proponer diferentes rutas sintéticas para un mismo producto, de manera que los estudiantes puedan hacer una comparación de los aspectos inherentes a la dimensión ambiental.

Con estos antecedentes, se ha implementado una evaluación verde como criterio idóneo en las prácticas de química orgánica, a los alumnos de las carreras de: Química Industrial, Ingeniería Química, Química, Bioquímica Diagnóstica y Farmacia que cursan la asignatura Química Orgánica I en la FES-Cuautitlán UNAM, con la finalidad de contribuir a un cambio en la cultura y la educación basadas en la filosofía de la Química Verde.

II.- OBJETIVOS

Proporcionar a los estudiantes una serie de conocimientos relacionados con la utilización de tecnologías alternativas en los procesos químicos que impliquen la economía atómica, el ahorro de energía, con el empleo de materias primas renovables y minimizar la generación de residuos. Todos estos conocimientos en el marco de los principios de la Química Verde, para propiciar el desarrollo Sostenible.

Incentivar a los estudiantes a reflexionar sobre la ética profesional a través de un accionar responsable acorde a los conocimientos adquiridos y la búsqueda constante de nuevos conocimientos que permitan el desarrollo de métodos y procesos más seguros.

III.- METODOLOGÍA

En este trabajo se sugiere los parámetros a seguir para la transformación de una práctica convencional, elegida entre las que se imparten o contempla en los planes de estudio y que pueda acoplarse a la Química Verde y la microescala. Al respecto se pretenden los siguientes objetivos: i) concientización de los estudiantes en materia de sostenibilidad por medio de la realización de prácticas como: (técnicas básicas y reacciones químicas) bajo los criterios de “Química Verde” y trabajo a microescala, ii) disminuir los costos económicos asociados al consumo de reactivos y energía, y iii) disminuir la generación de residuos, iv) evaluación del acercamiento verde del experimento. v) fichas de seguridad de reactivos y productos para asegurarse de la toxicidad de los mismos. vi) finalmente hacer un tratamiento *in situ* de los residuos que pudiesen haberse generado.

DISCUSIÓN Y RESULTADOS

La Química Verde es actualmente una filosofía que permite prever un futuro hacia la sostenibilidad para las nuevas generaciones, motivo por el cual es necesaria la enseñanza de sus principios a los químicos del mañana para incentivar su adopción y práctica. Por ello, resulta fundamental que los profesionales químicos reciban una educación formal sobre esta nueva filosofía de la química.

IV.- CONCLUSIONES

La Química Verde no puede considerarse como una nueva especialidad dentro de la química sino como un conjunto de principios para abordar el desarrollo sostenible, previniendo la contaminación desde antes que se genere. En este sentido es una materia multidisciplinaria que implica a las distintas especialidades de la química, bioquímica, ingeniería química, toxicología y legislación.

V.- BIBLIOGRAFÍA

1. Anastas, P.T., Lauren, B., Bartlett., Kirchoff, M. *Acc. Chem. Res.* **35**, 686, 2000.
2. Gunnibhham, N., Siclair, D. *A Final Report: Barriers and Motivator To Adoption of Cleaner Production Practices*, Environment Australia, Australian for Environmental Law, The Australian National University, Canberra, July 1997.
3. Anastas, P. T., Warner, J. C. *Green Chemistry: Theory and Practice*, Oxford University Press, New York, 1998.
4. De la Hoz, A., Diaz, A. *Seg. Med. Amb.* **110**, 32, 2008.
5. Miranda, R. R. (Compilador), Penieres, C. G., Obaya, V. A., Velasco B. B., Palma, A., Fontana, U.B., Nicolás, V. I., Martínez O, J., Reyes, S, L, B., Martin, H. O., Arroyo, R. G. A., Llano, L. M. G., Noguez, C. O., Rios G. M. Y., Morales, G, M. L. *Química Verde Experimental.*, Universidad Nacional Autónoma de México Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán, 2011.



2016
Pachuca, Hidalgo

51° Congreso Mexicano de Química
35° Congreso Nacional de Educación Química

TRANSFORMACIÓN DE LA ENSEÑANZA EXPERIMENTAL HACIA LA QUÍMICA ORGÁNICA VERDE (OBTENCIÓN VERDE DE ÁCIDO CINÁMICO CON UN ENFOQUE A LA QUÍMICA VERDE, IMPLEMENTADA EN LA FESC-UNAM) PAPIME PE203916

María del Pilar Castañeda Arriaga¹, Judith García Arellanes¹, Bernardo Francisco Torres¹, René Miranda Ruvalcaba¹, María Olivia Noguez Córdova¹, Gabriel Arturo Arroyo Razo¹.

Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán Campo 1, UNAM. 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, Tel 56 23 20 56. garroyo@unam.mx

ANTECEDENTES

Durante la última década se ha incrementado notablemente el interés por la “Química Verde”, de manera que actualmente incide en un número significativo de las diversas disciplinas de la química. De especial interés son las aplicaciones en Química Verde que tienen un impacto en la industria y en laboratorios de investigación¹, ya que se ha comentado que la sobrevivencia de la humanidad depende de nuestra capacidad para producir los compuestos químicos de una manera económica, que no agote los recursos naturales y que no afecte negativamente nuestro ambiente².

Dentro de los experimentos de laboratorio es común que los estudiantes adquieran conocimientos y desarrollen nuevas habilidades básicas para resolver diferentes problemas relativos a la síntesis, análisis, técnicas fundamentales, etc. Lo que conlleva a que solo estén interesados en los objetivos químicos y no pongan atención al cuidado del ambiente, ni a los residuos generados durante la realización de los experimentos, los cuales en su mayoría, son peligrosos.

En éste sentido, en nuestro grupo de trabajo, se ha involucrado de forma muy activa en la difusión de la Química Verde y sus principios que la fundamentan, ésta filosofía es dirigida a los alumnos de nivel licenciatura, con la finalidad de que conozcan ésta metodología y rediseñar o proponer prácticas experimentales regidas por la Química Verde.

PROPUESTA

Obtención Verde de Ácido Cinámico con un enfoque a la Química Verde.

Generalidades

La condensación de Knoevenagel es una reacción en la que intervienen, por una parte, aldehídos y cetonas y por la otra, enlaces metilénicos activados, influenciados por la participación de bases débiles. Esta reacción se relaciona con las de adición aldólica, condensación de Claisen y síntesis de éster malónico.

En particular, nos enfocaremos en la reacción para la obtención de ácido cinámico que consiste en la unión de un aldehído aromático (benzaldehído) con un grupo metileno activo, en presencia de un catalizador básico (piridina y piperidina) empleándose ácido malónico para la obtención de un compuesto α,β -insaturado.³

El ácido cinámico es usado en condimentos, índigo sintético, y ciertos **fármacos**, aunque su uso primario es en la fabricación de **ésteres** metílico, etílico y bencílico para la industria de la perfumería.⁴

En ese sentido habría que hacer notar que en párrafos anteriores se menciona las condiciones clásicas de reacción de obtención del ácido cinámico. Cabe destacar el medio básico, en el cual ambas sustancias son altamente tóxicas. En la búsqueda de generar metodologías más benignas con el medio y de seguridad para los alumnos, el objetivo del presente trabajo es transformar la química orgánica clásica de la obtención de ácido cinámico hacia un método dentro de la filosofía de la Química Verde, ya que sabemos que tiene como finalidad encontrar un posible camino para ser más amigable al ambiente teniendo en cuenta la búsqueda

de procesos fáciles que nos permitan diseñar prácticas y trabajar en micro escala haciendo un análisis de los principios de la Química Verde como: minimizar la formación de residuos y así reducir costos, así como el empleo de fuentes alternas para activar una reacción que faciliten y disminuyan tiempos de reacciones sin que los rendimientos se vean alterados.

RESULTADOS

A continuación se mostrarán los diagramas de flujo de la parte experimental, tanto el modificado acorde a la Química Verde como el clásico, seguidos de las tablas de resultados experimentales obtenidos:

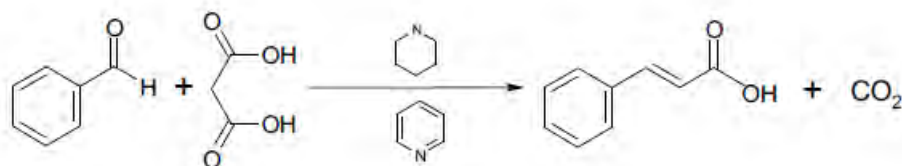


Diagrama de flujo 1. Ácido Cinámico Modificado

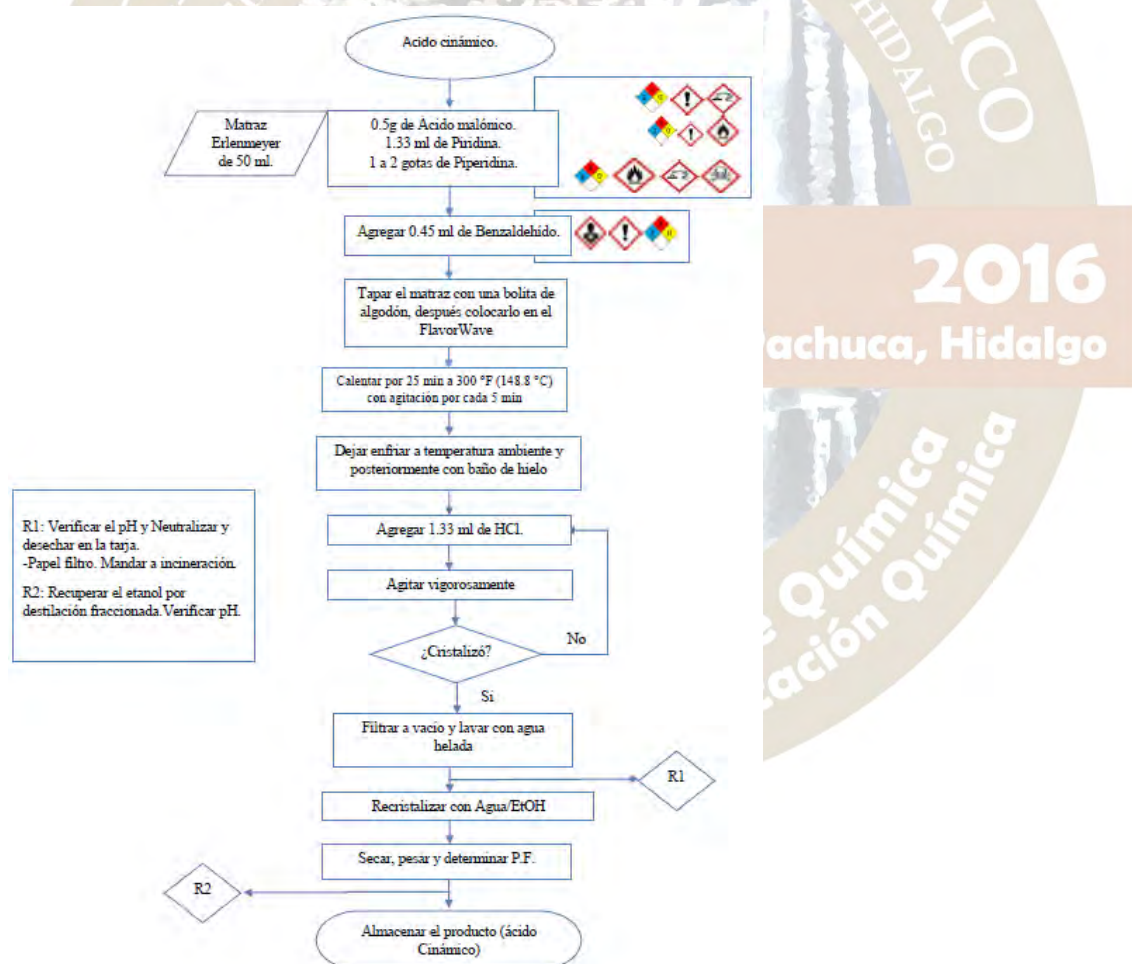


Diagrama de Flujo 2. Ácido Cinámico Convencional

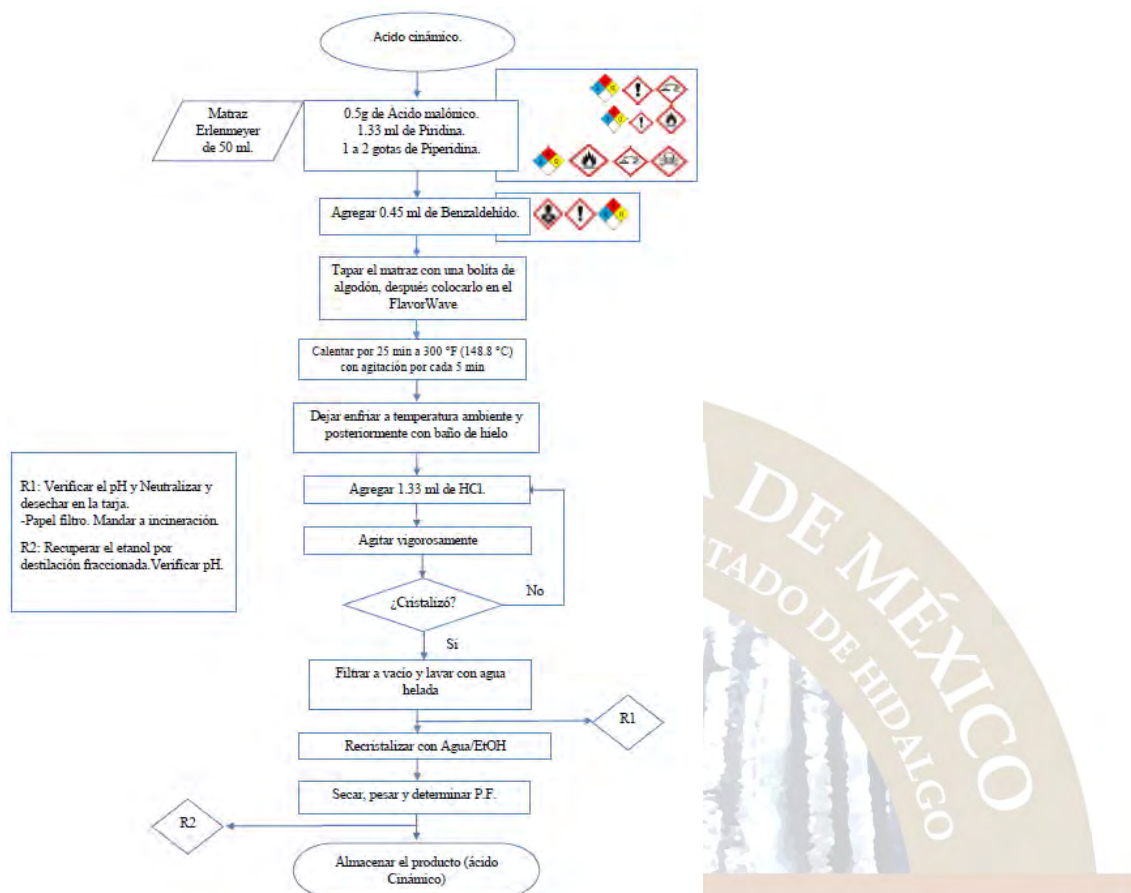


Tabla 1. Resultados Experimentales comparativos de la Obtención de Ácido Cinámico.

Grupo de trabajo	Método	Propiedades Físicas	Solubilidad en Agua	Tiempo de Reacción	Punto de Fusión (°C)	Rendimiento (%)
1	Tradicional	Sólido blanco	insoluble	Reflujo 1 hr	127	75
2	Modificado	Sólido blanco	insoluble	I.R cercano 20 min	128	92.45
3	Modificado	Sólido Blanco	insoluble	I.R cercano 25 min	128	90.95

Tabla 2. Datos Bibliográficos del Ácido Malónico y Ácido Cinámico.

Nombre	Propiedad Física	Color	Punto de Fusión	Solubilidad en Agua
Ac. Malónico	sólido	blanco	135-136	soluble
Ac. Cinámico	sólido	blanco	130	insoluble

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Como podrán observar en los diagramas de flujo, en el método modificado (diagrama 1), se hizo un cambio, con respecto al método convencional (diagrama 2), en relación a la fuente de energía y en los tiempos de reacción. En el método clásico se ocupa un reflujo a fuego directo con un tiempo de 1 hr. En cambio, en el modificado, se utilizó irradiación en el infrarrojo cercano (principio 6) a través del Flavor Wave a una

temperatura de 148.88 °C (300 °F) con un tiempo de reacción de 20 a 25 min. Así como también, puede observarse que las cantidades se optimizaron a una tercera parte (microescala, vinculado al principio 1).

A pesar de que las características físicas del producto y del ácido malónico son similares en cuanto a color, ambos son sólidos blancos, puntos de fusión muy cercanos: Ac. Cinámico (133 °C) y ácido malónico (135 °C), aun así se pudieron identificar los productos a través de su solubilidad y realizando la técnica de puntos de fusión mixtos. (Tabla 1). Del mismo modo se realizó *ccf* (verificación en tiempo real-principio 11) comparando al benzaldehído, ácido malónico y el producto, eluyéndose con un sistema 70:30 Hex: AcOEt y revelándose con luz U.V.

Los mejores tiempos de reacción fueron para I.R, obteniéndose el mejor rendimiento de la reacción a un tiempo de 20 min de acuerdo a la *ccf* observándose que, en comparación con el producto, tanto el benzaldehído y el ácido malónico casi terminaron de reaccionar. Se considera que el rendimiento es aceptable en la técnica modificada, obteniéndose al ácido cinámico en comparación con el método convencional.

Conclusión

Basándonos en nuestros resultados, tanto bibliográficos como experimentales se comprobó que la metodología más adecuada para la obtención del ácido cinámico, es la técnica empleando irradiación en el Infrarrojo cercano, ya que se obtuvieron mejores rendimientos que en la técnica tradicional, empleando menos tiempo y reactivos, lo que disminuye drásticamente los residuos y la contaminación, lo que conlleva a un ahorro monetario y por ende se optimizan los recursos de la FESC y de la UNAM.

Se sugiere la posterior evaluación de la técnica propuesta, regida por la Química Verde para hacer una comparación de ambas técnicas; esto se puede hacer sugiriendo cambio de los reactivos que se están usando como bases por unos menos tóxicos, así como también el medio ácido, es así como se podrá hacer un análisis de ver que tan verde es la técnica.

A nivel Licenciatura, el implementar prácticas que lleven un cambio de energía, reducir tiempos, así como minimizar el uso de reactivos y disolventes a las prácticas tradicionales, hacen que el riesgo de contaminación, tanto a los alumnos como para el ambiente, sea mucho menor ya que la generación de residuos es mínima y la disminución del costo de la experimentación, también es significativa.

Bibliografía:

1. Anastas. P. Eghbali. N. *Chem Soc. Rev.* 2010, 39 301.
2. Noyori, R. *Tetrahedron*, 2010. 66, 10.
3. L.G Wade, Jr. *Química Orgánica*. Ed. Pearson 7a ed. México (2012)
4. Budavari, Susan, *The Merck Index: An Encyclopedia of Chemicals, Drugs, and Biologicals* (12a ed.), Merck ed. (1996)

MODELADO Y SIMULACIÓN DE LA DIGESTIÓN ANAEROBIA DE LAS VINAZAS DE LA INDUSTRIA ALCOHOLERA

Pablo Morales-Rivera¹, **Jorge Del Real-Olvera**^{2*}, Alberto Coronado-Mendoza¹, Virgilio Zúñiga-Grajeda¹

1. Centro Universitario de Tonalá, Universidad de Guadalajara, Tonalá, Jalisco, México

2. Centro de Investigación y Asistencia en Tecnología y Diseño del Estado de Jalisco

*jdelreal@ciatej.mx

Resumen

El modelado matemático es una herramienta útil para describir las transformaciones que se dan dentro de un sistema. En este trabajo se propone un modelo matemático simple para simular el comportamiento de un digestor anaerobio, considerando las reacciones de hidrólisis y metanogénesis. Para validar los resultados derivados de la simulación numérica, se cotejaron con los datos obtenidos experimentalmente a nivel laboratorio en un digestor metanogénico en el régimen mesofílico, donde se trataron las vinazas generadas en una industria alcoholera, usando como consorcio microbiano fluido ruminal vacuno. Los resultados muestran un factor de ajuste para el biogás acumulado de $R^2 = 0.9142$, mientras que para la degradación de carga orgánica (DQO) de 0.8347. Los datos experimentales justifican el uso del modelo propuesto en este trabajo de investigación.

Palabras claves: digestión anaerobia, modelado matemático, simulación, vinazas alcoholeras.

1. Introducción

En las últimas décadas se ha visto un incremento importante en la población que habita en las ciudades por todo el mundo, esto con las consecuencias de aumentos en la cantidad de los desechos generados. Así mismo cada vez son más serios los problemas por contaminación debido a las aguas residuales de las industrias y la sociedad, teniendo una tendencia a endurecer las normas para regular la depuración de los efluentes de las empresas que hacen uso de esta. La digestión anaerobia ofrece una solución para este tipo de problemática, ya que no solamente se encarga de depurar este tipo de efluentes, sino que además es capaz de producir energía alterna gracias al biogás que se produce durante el proceso. La digestión anaerobia es un proceso microbiano complejo por el cual se degradan moléculas orgánicas grandes en compuestos más simples, a través de la participación de varias clases de organismos, generando la transformación de la materia orgánica y teniendo como producto de reacción diversas cantidades de biogás, compuesto principalmente por metano, bióxido de carbono [1].

La descripción matemática de este proceso no es lineal, una descripción completa de este proceso es desarrollado por el modelo IWA llamado (ADM1) [2], el cual incluyendo 26 ecuaciones dinámicas y requiere de información de parámetros como pH, balances iónicos y reacciones bioquímicas. Los reactores anaeróbicos por lotes son bien considerados para tratar ésta problemática, llegando a ser una buena opción para el tratamiento de aguas residuales urbanas e industriales [3]. Este tipo de reactores son muy populares gracias a los mínimos costos generados en la puesta en marcha y operación del sistema al momento de tratar aguas residuales. Son atractivos por su diseño, además de que el espacio que ocupan es reducido comparado con otros sistemas, acompañado también por una alta remoción de carga orgánica y generación de bajo volumen de lodos [4].

Dentro del modelado matemático de la digestión anaerobia para reactores por lotes existen propuestas de diversos autores [5,6]. Por ejemplo, Bhunia y colaboradores establecen una reacción global para describir todo el proceso de transformación, para lo cual realizaron un estudio sobre la optimización para este tipo

de sistemas usando tres diferentes tipos de cinéticas, aplicando regresiones lineales y no lineales; aunque existen varios reportes en la literatura que desarrollan modelos muy complejos [7-9].

2. Materiales y métodos

La vinaza tratada en el laboratorio mediante digestión anaerobia fue colectada de la planta destiladora "La Aurora" localizada en el municipio de Actopan, Ver., donde se obtiene alcohol a partir del jugo de caña. A continuación se muestra la caracterización del efluente empleado.

Tabla 1. Caracterización de las vinazas alcoholeras

Parámetro	Interv	Digeri
Temperatura	82.5-	86.3
DOO (g/L)	12.2-	59.2
DBO ₅ (g/L)	1.21-	8.43
Sólidos totales	15.54-	25.87
Sólidos volátiles	1.234-	2.33
Nitrógeno	21.3-	35.0
Fenoles	2.8-20	9.87
Materia	94.9-	-----

Se utilizó fluido ruminal vacuno como cultivo primario de bacterias. El proceso de degradación anaerobia se realizó en un digestor de vidrio de 4 litros, con agitación mecánica operado por lotes. El proceso digestivo se realizó al colocar 0.5 L de inóculo metanogénico en el reactor y se añadieron vinazas neutralizada y a temperatura ambiente. Los parámetros considerados para el seguimiento de la reacción son la cantidad de biogás obtenido (mL) y demanda química de oxígeno (DQO).

El modelo propuesto en este trabajo propone describir el proceso anaerobio tomando en cuenta la hidrólisis y metanogénesis como lo establece [10], las consideraciones del modelo son:

1. Se consideran dos reacciones bioquímicas en el sistema
2. El crecimiento microbiano obedecen los modelos de 1^{er} orden/Moser
3. Se considera al proceso isotérmico, con agitación perfecta y el valor de pH es estable
4. El biogás está compuesto sólo por CH₄ y CO₂

El modelo incluye sólo dos fases: hidrólisis y metanogénesis. En esta propuesta se considera la producción de CO₂ hasta la fase de metanogénesis, describiendo las reacciones bioquímicas como se muestran a continuación:

Hidrólisis



Metanogénesis



Finalmente, las ecuaciones que modelan el sistema quedan establecidas de acuerdo a Eqs. (3) (4), (5), (6) y (7):

$$\frac{dX_1}{dt} = D(X_{1in} - X_1) + (k_{hyd} S_1) - (K_d X_1) \quad (3)$$

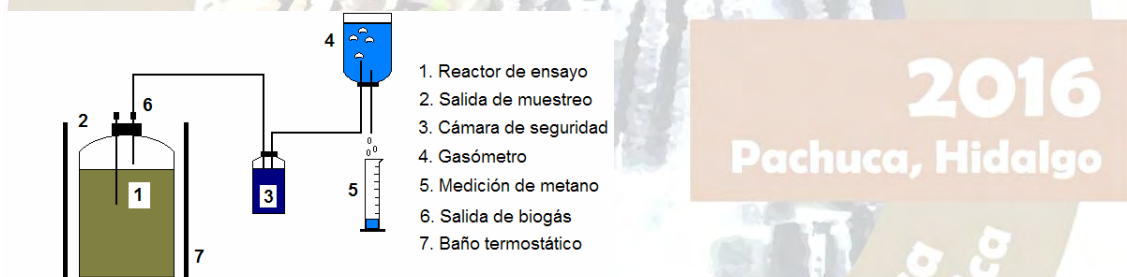
$$\frac{dS_1}{dt} = D(S_{1in} - S_1) - \left(\frac{k_1 k_{hyd} S_1}{Y} \right) \quad (4)$$

$$\frac{dX_2}{dt} = D(X_{2in} - X_2) + \left(\frac{k_1 \mu_{1max} S_2^\gamma}{K_S + S_2^\gamma} X_2 \right) - (K_d X_2) \quad (5)$$

$$\frac{dS_2}{dt} = D(S_{2in} - S_2) + (k_2 k_{hyd} S_1) - \left(\frac{k_3 \mu_{1max} S_2^\gamma}{K_S + S_2^\gamma} X_2 \right) \quad (6)$$

$$\frac{dBio}{dt} = Y_{CH_4} \left(\frac{\mu_{1max} S_2^\gamma}{K_S + S_2^\gamma} X_2 \right) + Y_{CO_2} \left(\frac{\mu_{1max} S_2^\gamma}{K_S + S_2^\gamma} X_2 \right) \quad (7)$$

Algunos de los parámetros tomados para este modelo se encuentran en la literatura [10, 11, 6]. El primer paso en el estudio experimental, fue la selección de una fuente de biomasa anaerobia capaz de mantener un alto nivel de actividad en diversas condiciones de operación. Debido a que en el sector alcohólico se carece de una colonia microbiana especializada en degradar las vinazas, aquí se propone utilizar un consorcio microbiano proveniente del primer estómago de la vaca; es decir del fluido ruminal. La degradación natural del fluido ruminal (sin sustrato) y la adaptación del consorcio microbiano se realizaron como primer paso para lograr identificar las etapas de actuación de los cuatro grupos tróficos. El equipo utilizado se muestra en la figura 1.



2016
Pachuca, Hidalgo

Figura 1 Esquema experimental para los ensayos de adaptación

Una vez comprobada la capacidad de degradación de la colonia microbiana, se procedió a poner en marcha la estrategia de operación del biorreactor, bajo diversas condiciones de operación. Para esto, se diseñó el equipo experimental mostrado en la figura 2.

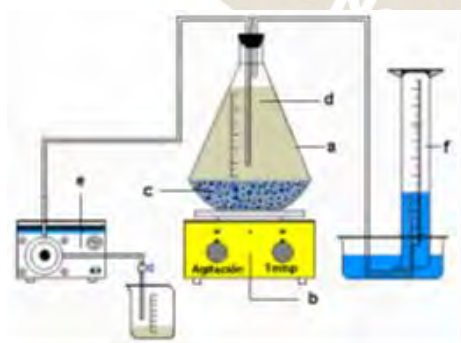


Figura 2 Diagrama del equipo experimental (a) matraz (b) parrilla de agitación (c) fluido ruminal (d) vinazas (e) bomba (f) medidor de biogás.

3. Resultados y discusión

La biodegradación se midió mediante el cambio en la DQO, el volumen de biogás generado y sólidos. Los resultados experimentales se muestran en la tabla 1.

Tabla 1. Evolución del proceso de biodegradación de vinazas

Tiem	DQ	Volume	ST	SVS
0	59	0	5.08	4.46
1	55.1	200	5.16	4.54
2	53.1	300	6.42	5.24
3	52.6	325	6.30	4.78
4	52.1	350	4.52	3.26
5	51.9	360	5.62	4.54
6	51.6	375	6.00	4.74
7	50.9	410	5.98	4.56
8	48.6	530	5.72	4.54
9	47.4	590	6.06	4.78
10	45.2	700	5.66	4.28
11	40.8	925	5.20	4.04
12	39.3	1000	5.68	4.14
13	36.3	1150	5.76	4.32
14	33.4	1300	5.68	4.36
15	32.4	1350	5.58	4.24
16	31.4	1400	6.08	4.62
17	30.4	1450	5.84	4.50
18	28.9	1525	6.04	3.90
19	27.7	1590	5.66	4.32
20	26.5	1650	5.32	4.02

Los resultados obtenidos a través de la experimentación y la simulación fueron graficados para corroborar el grado de ajuste que muestran las ecuaciones modeladas. En la figura 3, se puede observar que para la disminución de la DQO se obtiene una correlación R^2 de 0.8347.

A partir de lo anterior se puede considerar que los resultados de la simulación son aceptables, pues se está intentando representar un proceso biológico complejo. Las desviaciones de los datos experimentales pueden ser atribuidas a las restricciones impuestas al modelo, como es considerar el pH contante en todo el proceso, además de proponer sólo dos etapas del proceso anaerobio.

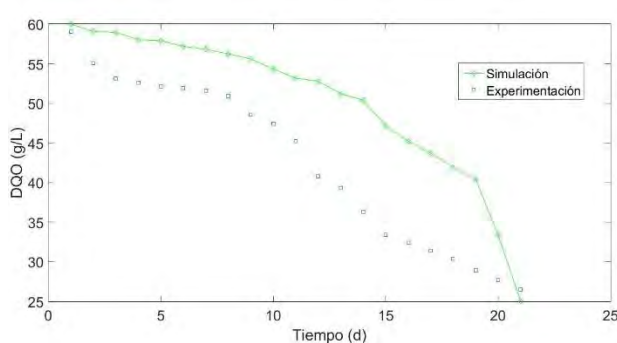


Figura 3 Perfil de cambio de la DQO en el tiempo

Por otro lado, también se graficaron los datos generados por la simulación para la producción de biogás acumulado a través del tiempo, con los obtenidos en el laboratorio. En este caso se obtuvo una correlación mayor a la anterior ($R^2= 0.9142$), como se puede apreciar en la figura 4.

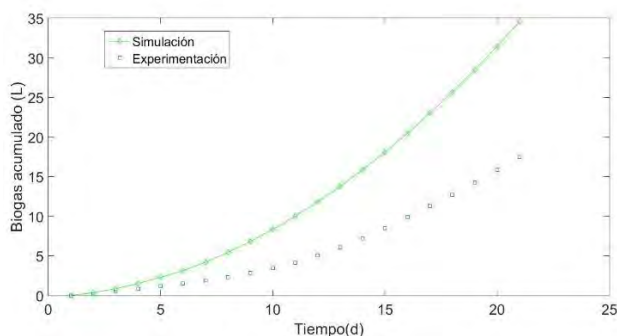


Figura 4 Producción de biogás a través del tiempo

En la gráfica anterior se puede observar que ambas curvas presentan la misma tendencia de crecimiento, con lo cual se puede asumir que las restricciones impuestas al sistema de ecuaciones matemáticas no afecta significativamente a este parámetro. No obstante lo anterior, estos perfiles puede ser mejorados con la ayuda de un sistema de optimización, lo cual es el siguiente paso de este estudio.

4. Conclusiones

A través del presente trabajo se puede establecer que se justifica el uso de fluido ruminal como medio de cultivo microbiano para el proceso de digestión anaerobia de las vinazas alcoholeras. Por otro lado, el modelo matemático propuesto genera resultados aceptables con los obtenidos en la experimentación, a pesar de ser ecuaciones sencillas. Lo anterior da como resultado una buena fiabilidad para su uso futuro con un sistema de optimización para este tipo de modelo matemático.

5. Referencias

1. Archer, D. B. (1983). The microbiological basis of process control in methanogenic fermentation of soluble wastes. *Enzyme and Microbial Technology*, 5(3), 162-170.
2. Batstone D, Keller J, Angelidaki R, Kalyuzhnyi S, Pavlostathis S, Rozzi A, Sanders W, Siegrist H, Vavilin V (2002) Anaerobic Digestion Model No. 1 (ADM1), Scientific and Technical Report No. 13. IWA Publishing, London.
3. Castillo, A., Llabres, P., Alvarez, M.J., 1999. A kinetic study of a combined anaerobic-aerobic system for treatment of domestic sewage. *Water Res.* 33, 1742-1747.
4. Ghangrekar, M.M., Asolekar, S.R., Joshi, S.G., 2005. Characteristics of sludge developed under different loading conditions during UASB reactor start-up and granulation. *Water Res.* 39, 1123-1133.
5. Rodriguez, R., & Moreno, L. (2009). Modeling of substrate degradation and microorganism growth in an UASB reactor. *Chemical, Biological and Environmental Engineering*, 76.

6. Bhunia, P., & Ghangrekar, M. M. (2008). Analysis, evaluation, and optimization of kinetic parameters for performance appraisal and design of UASB reactors. *Bioresource Technology*, 99(7), 2132-2140.
7. Batstone D., Keller J., Angelidaki I., Kalyuzhnyi S., Pavlostathis S., Rozzi A., Sanders W., Siegrist H., Vavilin V. (2002). *Anaerobic Digestion Model No.1 (ADM1)*. International Water Association (IWA).
8. Kalyuzhnyi S., Fedorovich V., Lens P. (2001). Novel Dispersed Plug Flow Model for UASB Reactors Focusing on Sludge Dynamics. In *Proceedings of the 9th International Conference on Anaerobic Digestion*, Antwerpen, Belgium. 123-128
9. López I., Borzacconi L. (2009). Modelling a Full Scale UASB Reactor Using a COD Global Balance Approach and State Observers. *Chemical Engineering Journal* 146: 1-5.
10. Owhondah, R. O., Walker, M., Ma, L., Nimmo, B., Ingham, D. B., Poggio, D., & Pourkashanian, M. (2016). Assessment and parameter identification of simplified models to describe the kinetics of semi-continuous biomethane production from anaerobic digestion of green and food waste. *Bioprocess and biosystems engineering*, 1-16.
11. Bernard O., Hadj-Sadok Z., Dochain D., Genovesi A., Steyer JP (2001) Dynamical model development and parameter identification for an anaerobic wastewater treatment process. *Biotechnol Bioeng* 75:424-438



2016
Pachuca, Hidalgo

51° Congreso Mexicano de Química
35° Congreso Nacional de Educación Química

QUÍMICA TEÓRICA Y COMPUTACIONAL (QTYC)

APLICACIÓN DE LA ENERGÍA Y TEMPERATURA INFORMACIONAL EN ESPACIO DE POSICIONES EN SISTEMAS ATÓMICOS

Nelson Flores Gallegos¹, Erick Jorge Roberto Guerrero Muñoz¹, Jorge Alberto Ochoa Rodríguez¹.

¹Centro Universitario de los Valles, Universidad de Guadalajara, Carretera Guadalajara - Ameca Km. 45.5, C.P. 46600, Ameca, Jalisco, México.

nelson.flores@profesores.valles.udg.mx

Resumen.

En este trabajo se presentan los resultados de un par de nuevas definiciones de la energía y la temperatura basados en criterios de la teoría de información, nuestras definiciones tienen como variable natural la densidad electrónica en espacio de posiciones, y pueden reproducir la estructura de capas de los átomos, asimismo mostramos que la temperatura informacional está relacionada a la energía del modelo de Thomas-Fermi.

Introducción

Desde la década de 1990, la teoría de información [1] ha sido empleada para caracterizar átomos, moléculas, reacciones químicas e incluso sistemas macromoleculares [2]. Los resultados han mostrado que las entropías informacionales están relacionadas a las propiedades físicas y químicas de los sistemas. Hoy día existe una gran diversidad de definiciones acerca de la entropía tales como: entropía de Kullback-Leibler [3], entropía de Jaynes [4], entropía de Rényi [5], entropías trigonométricas [6], entropía de Tsallis [7] y matemáticamente es posible demostrar que cada una de ellas puede ser reducida a la entropía de Boltzmann [8], entonces, es posible extrapolar las ideas de la teoría de información hacia la termodinámica y viceversa. En 1966 Onicescu [9] definió la llamada energía informacional,

$$E(p(x)) = \int p(x)^2 dx, \tag{1}$$

en donde $p(x)$ es una distribución continua de probabilidad, sujeta a $\int p(x)dx = 1$ y $0 \leq p(x) \leq 1$, esta ecuación no tiene unidades de energía y su nombre se debe a que, como en el caso de la energía termodinámica, esta es una función convexa y es mínima cuando $p(x) = 1$.

Por otra parte, para aplicar la Ec. (1) en química es necesario considerar las unidades de las definiciones a emplear, ya que en caso contrario las unidades resultantes, en algunos casos, podrían no tener ningún significado físico. Recientemente [10], propusimos una redefinición de la entropía de Shannon en espacio de posiciones que es estrictamente positiva sobre todo el espacio y es adimensional,

$$S_{\rho_{max}} = - \int \sigma(r) \ln \frac{\rho(r)}{\rho_{max}} dr, \tag{2}$$

en donde $\sigma(r)$ es el factor de traslape y ρ_{max} es el valor de la densidad en el núcleo cuando el sistema es un átomo, mientras que para una molécula ρ_{max} es el valor máximo de la densidad electrónica en el núcleo más pesado.

Para sistemas atómicos hemos redefinido la Ec. (1) como,

$$E_\rho = \frac{1}{V_\rho \rho_{max}^2} \int \sigma(r)^2 dr, \quad (3)$$

en donde V_ρ , es el volumen del sistema.

Considerando el paralelismo de estas definiciones con sus correspondientes versiones termodinámicas, entonces es posible definir la temperatura informacional como,

$$T_\rho = \frac{E_\rho}{S_{\rho_{max}}} = \frac{\frac{1}{V_\rho \rho_{max}^2} \int \sigma(r)^2 dr}{-\int \sigma(r) \ln \frac{\rho(r)}{\rho_{max}} dr}, \quad (4)$$

esta ecuación es adimensional y estrictamente positiva sobre todo el espacio.

En la siguiente sección mostramos los resultados obtenidos de las Ecs. (2-4) en sistemas atómicos y moleculares.

Resultados y Discusión

En esta sección mostramos los resultados de las ecuaciones (2-4) para los primeros 54 átomos de la tabla periódica en su estado basal, las funciones de onda fueron obtenidas con Gaussian 09, y las siguientes metodologías: B3LYP, CCSD, CCSD, CISD, HF y MP2, la densidad electrónica se calculó con una precisión de 10^{-5} , éstos resultados se muestran en la Figura (1), también se corroboró que nuestras definiciones no tuviesen dependencia de la base empleada, para ello calculamos las Eqs. (2-4) con CCSD y las bases: 6-311++G, 6-311++G*, 6-311++G**, 6-311+G, 6-311+G*, 6-311+G**, 6-311G, 6-311G*, 6-311G**. En ambas figuras los escalones corresponden a los periodos de la tabla periódica.

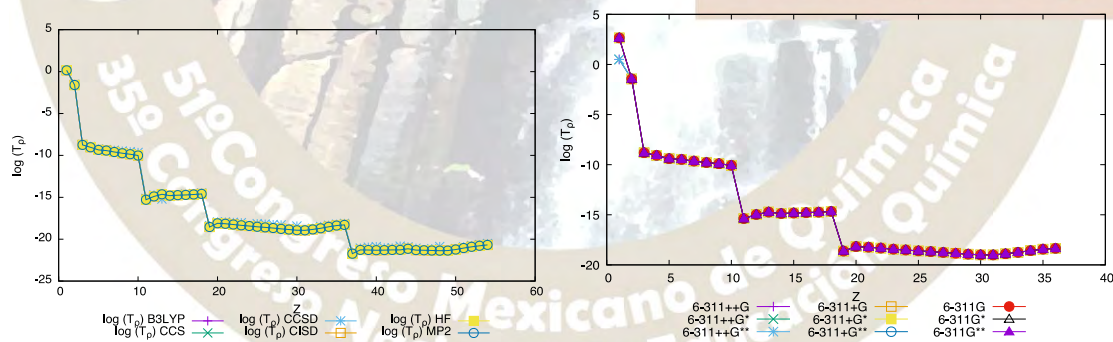


Figura 1. Escala logarítmica de la temperatura informacional con empleando diferentes metodologías. Figura 2. Dependencia de la temperatura informacional respecto a las funciones de base.

Finalmente en las figuras (3) y (4) muestra el perfil de la temperatura y la energía informacional para el átomo de xenón, en el primer caso se observa que los máximos del perfil de la temperatura, están a la misma distancia que los máximos del perfil de distribución radial y que los máximos del perfil de la energía electrónica local, siendo ésta última definida como la suma de la energía cinética del modelo de Thomas-Fermi, la energía de intercambio de Dirac, y la energía de repulsión coulombica del modelo de Parr-Gadre-Bartolotti.

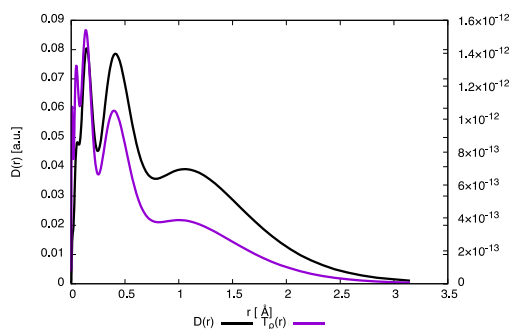


Figura 3. Comparación del perfil de temperatura informacional con el perfil de distribución radial.

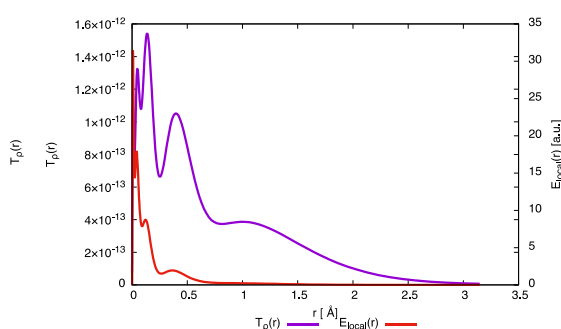


Figura 4. Comparación del perfil de temperatura informacional con la energía electrónica local.

Conclusiones

En este trabajo, hemos mostrado que la temperatura informacional puede reproducir el perfil de distribución radial de los átomos y está vinculada a la energía electrónica local.

Bibliografía

- [1] C.E. Shannon. Bell Syst. Tech. J. 27 (1948) 379 and 623.
- [2] Gadre, S. R., Phys. Rev. A., 30 (1984) 620; Gadre, S. R. and Bendale, R. D., Int. J. Quant. Chem., XXVIII (1985) 311; Gadre, S. R. and Bendal, R. D., Curr. Sci., 54 (1985) 970; Gadre, S. R., Bendal, R. D. and Geji, S. P., Chem. Phys. Lett., 138 (1985) 117; Gadre, S. R. and Sears, S. B., Phys. Rev. A., 32 (1985) 2602; Gadre, S. R. and Bendal, R. D., Phys. Rev. A., 36 (1987) 1932; Gadre, S. R., Kulkarni, S. A., and Shrivastava, H., Chem. Phys. Lett., 445 (1990) 166. Minh Huy Hô, Robin P. Sagar, José M. Pérez-Jordá, Vedene H. Smith Jr.; Rodolfo O. Esquivel. Chem. Phys. Lett. 219 (1994) 15; Minh Huy Hô. Robin P. Sagar, Vedene H. Smith Jr. and Rodolfo O. Esquivel. J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. 5149 (1994) 27; Rodolfo O. Esquivel and Ana L. Rodríguez, Robin P. Sagar, Minh Huy Hô, and Vedene H. Smith, Jr. Phys. Rev. A. 259 (1996) 54; Minh Huy Hô, B. James Clark, Vedene H. Smith Jr., Donald F. Weaver, Carlo Gatti, Robin P. Sagar, and Rodolfo O. Esquivel. J. Chem. Phys. 112 (2000) 7572; Robin P. Sagar, Juan Carlos Ramírez, and Rodolfo O. Esquivel. Phys. Rev. A. 022509-1 (2001) 63; Nicolais L. Guevara, Robin P. Sagar, and Rodolfo O. Esquivel. Phys. Rev. A. 012507-1 (2003) 67;
- Shubin Liu. J. Chem. Phys. 126 (2007) 191107; Hô M., Schmider H.L., Waver D.E., Smith Jr. V., Sagar R.P. Esquivel R.O. Int. J. Quant. Chem. 77 (2000) 376; Nelson Flores-Gallegos and Rodolfo O. Esquivel. J. Mex. Chem. Soc. 52 (2008) 17; Rodolfo O. Esquivel, Nelson Flores-Gallegos, Cristina Iuga, Edmundo Carrera, Juan Carlos Angulo and Juan Antolín.
- [3] Kullback, S, Leibler. R.A. Ann. of Mat. Stat. 22 (1951) 79.
- [4] E. T. Jaynes. Phys. Rev. 106 (1957) 620; E. T. Jaynes. Phys. Rev. 108 (1957) 171.
- [5] A. Rényi. Proc. Fourth Berkeley Symp. Math. Stat. Prob. 1 (1961) 547.
- [6] Annibal P. Santanna. Inf. Sci. 35 (1985) 145.
- [7] C. Tsallis. J. Stat. Phys. 52 (1986) 479.
- [8] Ludwig Boltzmann. Wiener Berichte. 53 (1866) 195.
- [9] O. Onicescu. Stud. Cercet. Matem. 18 (1966) 1419.
- [10] N. Flores-Gallegos. Chem. Phys. Lett. 650 (2016) 57.

CARACTERIZACIÓN DE UN PROCESO QUÍMICO SENCILLO MEDIANTE LA TEMPERATURA INFORMACIONAL

Nelson Flores Gallegos¹, Erick Jorge Roberto Guerrero Muñoz¹, Jorge Alberto Ochoa Rodríguez¹

¹Centro Universitario de los Valles, Universidad de Guadalajara, Carretera Guadalajara - Ameca Km. 45.5, C.P. 46600, Ameca, Jalisco, México.

nelson.flores@profesores.valles.udg.mx

Resumen.

En este trabajo se presenta una caracterización de la reacción $H_2 + H^- \rightarrow H_2 + H^-$ mediante una definición de la temperatura construida considerando la entropía de von Neumann y la energía informacional de Onicescu, las cuales han sido definidas considerando teoría de la matriz de densidad de primer orden.

Introducción

La temperatura es un concepto el cual lo hemos asociado al comportamiento macroscópico de los sistemas, siendo parte del lenguaje común términos como ‘frio’ o ‘caliente’, a nivel microscópico ha sido vinculado al movimiento de las partículas y por ende a la energía cinética de las partículas. No obstante, dentro del contexto de la mecánica cuántica, basta dar un vistazo a la ecuación de Schrödinger e inmediatamente podemos concluir que no hay ningún término que nos permita incorporar de una manera sencilla este concepto, recientemente se han hecho algunos intentos de incorporar la temperatura dentro del contexto de la Teoría de Funcionales de la Densidad [1].

Por otra parte, la entropía de von Neumann [2], se define como

$$S(\rho) = -Tr\{\rho \ln \rho\}, \quad (1)$$

y si consideramos la matriz de densidad de primer orden para un sistema de N electrones que se define como,

$$\gamma(1|1') = N \int \psi(1,2, \dots, N) \psi^*(1,2, \dots, N) d2 \dots dN, \quad (2)$$

en donde los índices nos denotan las coordenadas espaciales y de espín de cada electrón, de hecho el conocimiento de esta matriz es suficiente para determinar las propiedades monoeléctricas del sistema. Si seleccionamos un conjunto ortonormal de espín orbitales naturales, entonces se puede definir la matriz de la siguiente manera:

$$\gamma(1|1') = \sum_{i,j} C_i C_j^* \phi_i(1) \phi_j^*(1'), \quad (3)$$

la cual ser diagonalizada para obtener la matriz de densidad de primer orden libre de espín,

$$\gamma(1|1') = \sum_i \lambda_i \varphi_i(1) \varphi_i^*(1'), \quad (4)$$

en donde λ_i son los números de ocupación, y cada uno de los elementos diagonales puede ser expresado como,

$$\rho_i(r) = \lambda_i |\varphi_i|^2, \quad (5)$$

a partir de ésta última expresión se puede definir entropía de von Neumann como,

$$S(\rho) = - \sum_{i=1}^n \lambda_i \ln \lambda_i, \quad (6)$$

en donde,

$$\sum_{i=1}^n \lambda_i = N, \quad \text{y} \quad 0 \leq \lambda_i \leq 1, \quad (7)$$

considerando ahora la definición de energía informacional de Onicescu,

$$E(\rho) = \sum_{i=1}^n \lambda_i^2, \quad (8)$$

y teniendo en cuenta el paralelismo entre estas expresiones con sus equivalentes termodinámicas, podemos entonces definir la temperatura informacional como,

$$T(\rho) = \frac{\sum_{i=1}^n \lambda_i^2}{-\sum_{i=1}^n \lambda_i \ln \lambda_i} = - \sum_{i=1}^n \frac{\lambda_i}{\ln \lambda_i}, \quad (9)$$

las Ecs. (8) y (9), son adimensionales y estrictamente positivas sobre todo el espacio.

Resultados y Discusión

Para el estudio de las Ecs. (8) y (9), consideramos la siguiente reacción química: $H_2 + H^- \rightarrow H_2 + H^-$, para ello calculamos el IRC con MP2/6-311++G** en Gaussian 09 [3], mientras que el análisis de población empleamos los orbitales atómicos naturales fueron calculados con NBO 5.0. En la Figura (1) se muestra una comparación de la temperatura informacional con la energía del sistema, en dicha figura podemos observar que la temperatura tiene una imagen especular con respecto a la energía. En la zona de $-1 \leq RX \leq 1$, es donde se lleva a cabo el proceso de ruptura y formación del enlace de la molécula del H_2 , esto lo podemos observar en la Figura (2), y es en este intervalo en donde la tendencia de la distancia internuclear entre los átomos presenta un cambio en la curvatura.

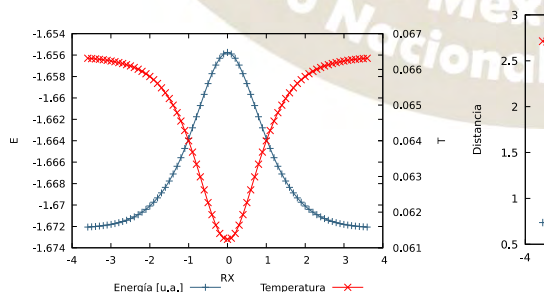


Figura 1. Comparación de la Energía electrónica con la temperatura informacional.

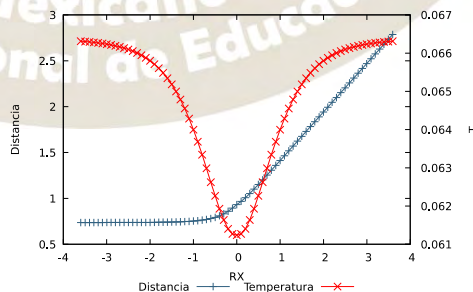


Figura 2. Comparación de la temperatura informacional con la distancia internuclear.

Finalmente, en la Figura (3), mostramos una comparación de la temperatura informacional, con los modos normales de vibración. En esta figura observamos que el intervalo $-1.5 \leq RX \leq 1.5$ corresponde a un intervalo de frecuencias negativas, por lo que posiblemente corresponde a una zona de transición, siendo como es habitual el punto más negativo de dicha zona el que corresponde a los modos normales de vibración de la estructura de transición.

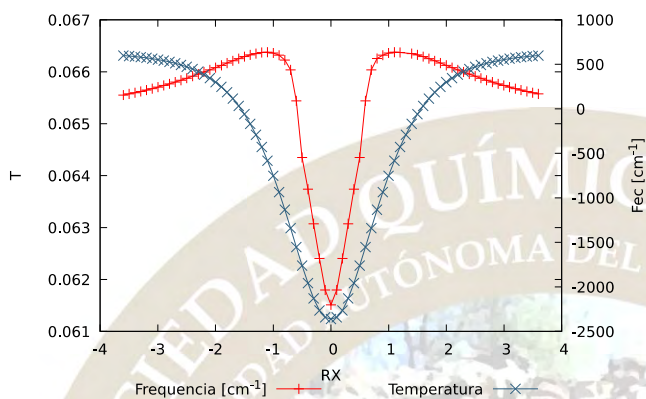


Figura 3. Comparación de la temperatura de informacional con las frecuencias.

Conclusiones

En este trabajo, hemos presentado una nueva versión de la temperatura, la cual está relacionada a los cambios físicos y químicos que ocurren durante la reacción $H_2 + H^- \rightarrow H_2 + H^-$.

Bibliografía

[1] Stillinger F.H. Jr. and Buff, F.P., J. Chem. Phys. 37 (1962) 1; N. D. Mermin, Phys. Rev. 137 (1965) 1441; Ebner, C. and Saam W.F. Phys. Rev B. 12 (1975) 923; Ebner, C. and Saam W.F. Phys. Rev A. 14 (1976) 2264; Evans, R. Adv. Phys. 28 (1979) 143; Marco Franco-Pérez, José L. Gázquez, and Alberto Vela. J. Chem. Phys. 143 (2015) 024112; Marco Franco-Pérez, Paul W. Ayers, José L. Gázquez, and Alberto Vela. 143 (2015) 244117; Marco Franco-Pérez, José L. Gázquez, Paul W. Ayers, and Alberto Vela. 143 (2015) 154103.

[2] Von Neumann, John (1955). Mathematical Foundations of Quantum Mechanics. Princeton University Press. ISBN 978-0-691-02893-4.

[3] Gaussian 09, Revision E.01, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers,

K. N. Kudin, V. N. Staroverov, T. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, O. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, and D. J. Fox, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2013.

IMPLEMENTACIÓN Y DESARROLLO DE ENTROPÍAS INFORMACIONALES NO EXTENSIVAS EN SISTEMAS QUÍMICOS

Erick Jorge Roberto Guerrero Muñoz¹, Nelson Flores Gallegos¹, Jorge Alberto Ochoa Rodríguez¹,

¹Centro Universitario de los Valles, Universidad de Guadalajara, Carretera Guadalajara - Ameca Km. 45.5, C.P. 46600, Ameca, Jalisco, México. ejrgm1991@gmail.com

Resumen

En el presente trabajo presentamos la implementación de la entropía de Tsallis la cual, es calculada a partir de los elementos de una matriz de densidad diagonalizada, dicha entropía también depende de un parámetro real “q” denominado “parámetro de no extensividad”. A partir de los resultados mostrados, se concluye que es importante tratar de incorporar el parámetro de no extensividad para tratar de mejorar la descripción de los sistemas.

Introducción

Desde la década de los 80's se comenzó con la aplicación de las entropías informacionales para caracterizar sistemas químicos tales como átomos y moléculas, a partir de dichos trabajos se mostró que las entropías informacionales ya sea en su versión discreta o continua, nos permiten obtener información de cómo es que un proceso químico o físico se lleva a cabo. En este trabajo presentamos la implementación de la entropía de Tsallis [1],

$$S_q(p) = k \frac{1 - \sum_{i=1}^n p_i^q}{q-1}, \tag{1}$$

La cual es calculada a partir de los elementos de una matriz de densidad de primer orden diagonalizada, en donde,

$$\sum_{i=1}^n p_i = 1 \quad y \quad 0 \leq p_i \leq 1, \tag{2}$$

La correspondiente matriz de densidad, está definida como:

$$\gamma(1|1') = N \int \Psi(1, 2, \dots, N) \Psi^*(1, 2, \dots, N) d2d3 \dots dN, \tag{3}$$

En donde los índices denotan las coordenadas espaciales y de espín de cada electrón. El conocimiento de dicha matriz, es suficiente para determinar las propiedades monoeléctricas del sistema. Ésta matriz puede ser definida en términos de spin-orbitales de la siguiente manera:

$$\gamma(1|1') = \sum_{i,j} C_i C_j^* \phi_i(1) \phi_j^*(1'), \tag{4}$$

La cual, puede ser diagonalizada para obtener,

$$\gamma(1|1') = \sum_j \lambda_j \psi_j(1) \psi_j^*(1), \tag{5}$$

En donde ψ_j son los espín orbitales naturales y λ_j los números de ocupación.

La entropía de Tsallis, depende también del parámetro “q” que se le denomina “parámetro de no extensividad” este parámetro nos permite modular el comportamiento extensivo o no extensivo de los

sistemas y surge de la generalización del logaritmo natural a partir de la solución de la ecuación diferencial [2]:

$$\frac{dy}{dx} = y^q \quad (y(0) = 1); q \in \mathbb{R}, \quad (6)$$

Cuya solución general corresponde a la función exponencial generalizada,:

$$y = [1 + (1 - q)x]^{1/(1-q)} \equiv e_q^x, \quad (7)$$

Por tanto el logaritmo generalizado (o también llamado logaritmo deformado) será:

$$y = \frac{x^{1-q} - 1}{1-q} \equiv \ln_q x, \quad (8)$$

Por lo que en la entropía de Boltzmann-Gibbs, se sustituye el logaritmo natural por este logaritmo “deformado” dando lugar así, a la entropía de Tsallis que aplicaremos a sistemas químicos. La constante “k” es la constante de Boltzmann, que consideramos con un valor numérico de “k=1”. Se dice que un sistema es extensivo o aditivo cuando cumple la propiedad:

$$S(A + B) = S(A) + S(B), \quad (9)$$

Por otro lado cuando un sistema es no extensivo tenemos la condición de pseudoaditividad:

$$S_q(A + B) = S_q(A) + S_q(B) + \frac{1-q}{k} S_q(A)S_q(B), \quad (10)$$

Uno de los resultados importantes de éste trabajo consiste tratar de contestar la siguiente pregunta ¿los procesos químicos tienen comportamiento extensivo o no extensivo?

Resultados y discusión

A continuación, mostramos los resultados obtenidos de la ecuación de Tsallis comparando el perfil de la entropía S_q con el perfil de la energía durante la disociación del H_2 . Los resultados fueron obtenidos con CISD/cc-pvTZ mediante Gaussian 09 [3], mientras que los números de ocupación fueron obtenidos con el programa NBO 5.0 [4]. En la Figura (1) se muestra una comparación de la entropía de Tsallis con la energía electrónica del proceso de disociación del H_2 , en la cual notamos que el mínimo de la energía que se encuentra asociado a la distancia internuclear de equilibrio corresponde aproximadamente con el máximo global de la entropía, a medida que el proceso de disociación ocurre, observamos que la energía del sistema tiende a un valor de -1 a.u. que es la energía de dos átomos de hidrógeno en su estado basal, con lo que tenemos que en términos generales la energía de un sistema que no tiene interacciones entre sí, es una propiedad extensiva, es decir,

$$E_T = \sum_{i=1}^n \varepsilon_i, \quad (11)$$

En donde ε_i , es la energía de los subsistemas. Sin embargo, en la Figura (2) comparamos la tendencia de la entropía de Tsallis con un valor de $q = 1.5$, y notamos que dicha definición de la entropía es no-extensiva, esto es, desde una perspectiva tradicional, cuando un sistema no presenta interacciones, todas sus propiedades globales pueden ser expresadas como la suma de sus partes, ello implicaría que la entropía debería de cumplir:

$$S_{qT} = \sum_{i=1}^n S_{qi}, \quad (12)$$

Sin embargo, como se observa en la Figura (2), la entropía tiende a un valor constante de aproximadamente 0.602 J/K, que es aproximadamente el valor de la entropía de un solo átomo de hidrógeno (línea continua) aun cuando el sistema no presenta interacciones, es decir que para este caso encontramos que,

$$S_{qT} \neq \sum_{i=1}^n S_{qi} \quad (13)$$

Es decir, que cuando el sistema no presenta interacciones, este tipo de entropía tiene un comportamiento conservativo, mas no extensivo.

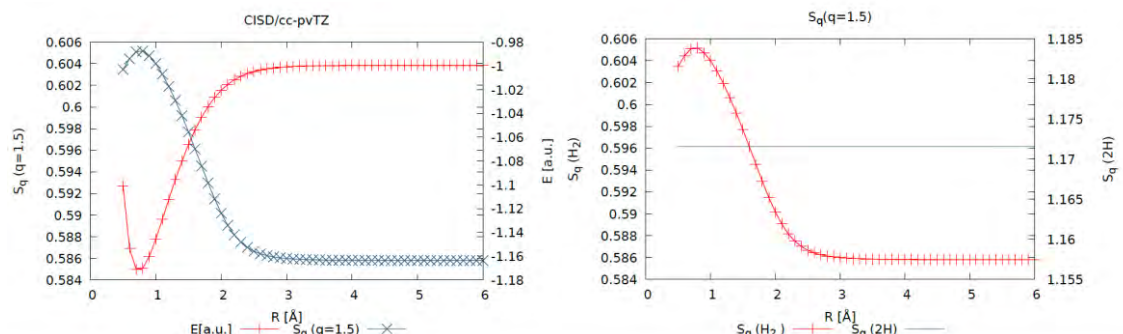


Figura 1. Gráfica de energía (rojo) vs S_q con un valor para q de 1.5. Figura 2. Entropía del hidrógeno molecular (H_2) vs dos veces la entropía de un átomo de hidrógeno ($2H$) con un valor de q de 1.5.

Conclusiones

En el presente trabajo, hemos mostrado el comportamiento no extensivo de la entropía de los sistemas mediante la disociación homonuclear más simple, además, mostramos que dicha entropía es capaz de reproducir el perfil de la energía durante el proceso de disociación. A partir de los resultados mostrados, se concluye que es importante tratar de incorporar el parámetro de no extensividad para tratar de mejorar la descripción de los sistemas, para ello hemos considerado de primera instancia como casos de estudio un proceso de disociación del H_2 , la cual fue calculada mediante el formalismo de la Química Cuántica y para la cual hemos encontrado que el valor de “ q ” puede estar asociado a los diferentes cambios tanto físicos como químicos del sistema.

Bibliografía

- [1] C. Tsallis. (1988) Possible Generalization of Boltzmann-Gibbs Statistics, *Journal of Statistical Physics*. Vol. 52, 479-487.
- [2] C. Tsallis. “Generalizing What We Learnt: Nonextensive Statistical Mechanics” in *Introduction to nonextensive Statistical Mechanics, Approaching a complex world*, New York, 2009, pp. 37-38.
- [3] Gaussian 09, Revision E.01, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, Jr. J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, T. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, O. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, and D. J. Fox, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2013.
- [4] NBO 5.G. E. D. Glendening, J. K. Badenhoop, A. E. Reed, J. E. Carpenter, J. A. Bohmann, C. M. Morales, and F. Weinhold (Theoretical Chemistry Institute, University of Wisconsin, Madison, WI, 2004); <http://www.chem.wisc.edu/~nbo5>

ESTUDIO TEÓRICO DEL MECANISMO DE ACTIVACIÓN DEL PROFÁRMACO DACARBAZINA

Flor Pilar Pineda García¹, Hugo Hernández Fragozo ¹, Juan Carlos Ramírez García¹, Blanca Martha Cabrera Vivas¹.

1. Facultad de Ciencias Químicas – Laboratorio de Físicoquímica-Orgánica Teórica de la Universidad Autónoma de Puebla. Av. San Claudio s/n. Col. San Manuel. C.P. 72570. Puebla, Pue. México.

Correo electrónico: flor_pilarpineda@hotmail.com

Resumen

Utilizando la química computacional como herramienta en el estudio teórico de moléculas de interés biológico se realizó el análisis del mecanismo de activación de un profármaco utilizado en el tratamiento de cáncer. El cáncer es un padecimiento de alta incidencia en nuestro país y se ubica como la tercera causa de muerte, sólo después de la diabetes y de las enfermedades hipertensivas.

La dacarbazina se utiliza en el tratamiento de melanoma, la enfermedad de Hodgkin y los sarcomas. Es un agente citostático alquilante. Se metaboliza en los microsomas hepáticos a monometil triazenoimidazol carboxamida (MTIC). MTIC, a su vez, se descompone espontáneamente a 5-aminoimidazol-4-carboxamida (AIC), un precursor purínico, y un catión metildiazonio. MTIC es un inhibidor de la incorporación de nucleósidos. El mecanismo de acción definitivo de DTIC, no bien determinado, pudiera ser multifactorial.

Introducción

El cáncer es un padecimiento de alta incidencia en nuestro país y se ubica como la tercera causa de muerte, sólo después de la diabetes y de las enfermedades hipertensivas.

De acuerdo con las estadísticas de mortalidad del Instituto Nacional de Estadística y Geografía (INEGI), el número absoluto de defunciones por cáncer se incrementó, entre los años 2004 y 2013, en casi 20%, al haber pasado de 64 mil 333 en el primer año de referencia, a una suma de 78 mil 582 en 2013, en el que se llegó al récord histórico en el número absoluto de defunciones anuales por tumores (neoplasias).

La dacarbazina (DTIC) tiene un efecto antineoplásico, el cual se debe a una inhibición del crecimiento de la célula, que es independiente del ciclo de la célula y a una inhibición de la síntesis del DNA. También se ha demostrado un efecto de alquilación; otros mecanismos citostáticos pueden igualmente ser influenciados por la dacarbazina.

La dacarbazina no presenta un efecto antineoplásico por sí misma. Sin embargo, por N-desmetilación microsomal es convertida rápidamente en 5-amino-imidazol-4-carboxamida y un catión de metilo responsable del efecto de alquilación del fármaco (Figura 1).

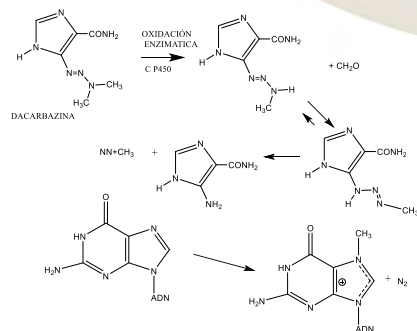


Figura 1. Estructura molecular del profármaco Dacarbazina y el metabolito activo 5-amino-imidazol-4-carboxamida y un catión de metilo

Para la determinación de los sitios reactivos del profármaco Dacarbazina se aplicaron métodos de química teórica, una herramienta que nos permite visualizar el tipo de reacciones que pueden llevarse a cabo por su activación dentro del organismo del paciente.

Resultados

Debido a que no se conocen los mecanismos de activación de la Dacarbazina, se busca explicar la formación de su metabolito terapéuticamente activo 5-aminoimidazol-4-carboxamida y un catión de metilo; el cual tiene el efecto alquilante sobre el ADN.

Debido a que las moléculas cuentan con electrones π y con heteroátomos, se prefiere utilizar métodos de cálculo de estructura electrónica que contengan en su esquema correlación electrónica como el Hartree Fock (HF) y bases doble zeta con funciones polarizadas para los átomos mayores que el C.

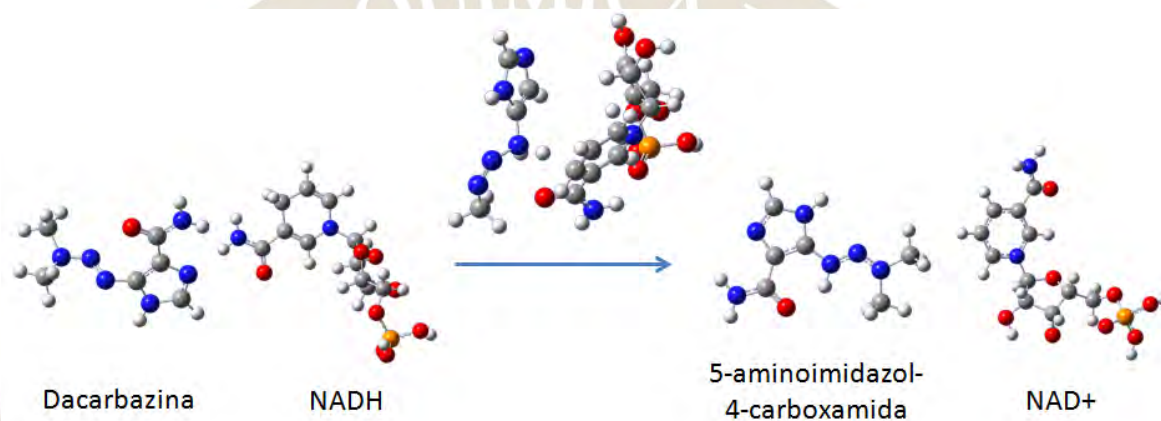


Figura 2. Mecanismo de activación de Dacarbazina.

Gaussian provee la suma de entalpías térmicas y electrónicas. Este trabajo el número de átomos de cada elemento es el mismo sobre ambos lados de la reacción, pero solamente se utilizan los datos moleculares.

De forma que la entalpía de reacción puede ser calculada simplemente con ecuación:

$$\Delta_r H^0(298K) = \sum_{prod} (\epsilon_0 + H_{corr})_{prod} - \sum_{react} (\epsilon_0 + H_{corr})_{react}$$

Y de la misma forma se calcula la energía libre de reacción:

$$\Delta_r G^0(298K) = \sum_{prod} (\epsilon_0 + G_{corr})_{prod} - \sum_{react} (\epsilon_0 + G_{corr})_{react}$$

Para la activación del Dacarbazina se obtuvieron los valores de ΔG (kcal/mol) y ΔH (kcal/mol) en estado estándar a 298.15 K.

$\Delta_r G^0(298 K)$ Kcal/mol	$\Delta_r H^0(298 K)$ Kcal/mol
160	221.69

Para esta reacción se encontró el estado de transición (Figura 3) con una frecuencia de -1186.45 cm^{-1} .

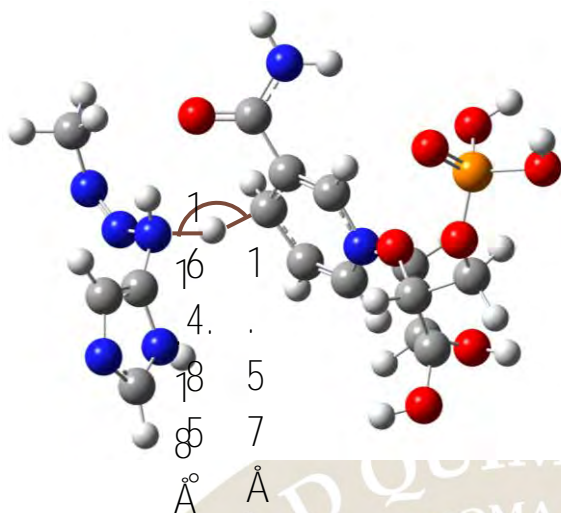


Figura 3. Estado de transición donde el NADH pierde un átomo de H y la Dacarbazina lo gana para volverse el fármaco activo.

Conclusiones

- Se aplicó la metodología que permite visualizar el mecanismo de activación de un profármaco.
- En base a los resultados obtenidos, con el mecanismo propuesto los valores de $\Delta_r G$ y $\Delta_r H$ no favorecen una reacción espontánea, por lo que se propondrá otro mecanismo.

Referencias

1. <http://www.infocancer.org.mx/cncr-en-cifras-con487i0.html>
2. <http://www.cancer.org/espanol/servicios/tratamientosyefectossecundarios/quimioterapia/fragmentado/principios-de-la-quimioterapia-analisis-exhaustivo-de-las-tecnicas-y-su-papel-en-el-tratamiento-contra-el-cancer-types-of-chemo-drugs>.
3. Marinella G. Sandros, Chady B. Sarraf and Maryam Tabrizian. (2008). Prodrugs in Cardiovascular Therapy. 10 Marzo 2015, de Department of Biomedical Engineering, McGill University, 3775 University Street, Montreal, QC, Canada.
4. Radom, L.; Hehre, W. J.; Pople, J. A. Molecular Orbital Theory of the electronic structure of organic compounds. VII. A systematic study of energies, conformations, and bond interactions. Journal of the American Chemical Society. 1971;93(2):289-300.
5. Dewar, M. J.; Zoebisch, E. G.; Healy, E. F.; Stewart, J. P. J. Am. Chem. Soc. 1985; 107:3902-3909.

ESTUDIO EXPERIMENTAL-TEÓRICO SOBRE REACCIONES DE ELIMINACIÓN EN ALCOHOLES
CICLOBUTIL SUSTITUIDOS

Adrián Vázquez Sánchez¹ y José Gustavo Ávila Zárraga¹

2. Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México, Av. Universidad 3000,
Coyoacán, 04510. México

gavila@unam.mx

Resumen

Se presentan los resultados de un estudio experimental-teórico realizado sobre reacciones de deshidratación de alcoholes ciclobutil sustituidos para determinar cuáles son las características conformacionales que el sistema presenta antes de realizar las eliminaciones. Estos resultados se utilizaron para poder explicar las proporciones de compuesto cinético y termodinámico obtenidas experimentalmente.

Introducción

Es sabido que cuando un alcohol con sustituyentes diferentes es sometido a reacciones de deshidratación, el resultado de dicha reacción puede ser una mezcla de alquenos con grados de sustitución diferente. Estos alquenos han sido históricamente denominados como alquenos tipo Hofmann o tipo Saytzeff¹ y son también conocidos como alquenos *termodinámicos* (Saytzeff) o *cinéticos* (Hofmann) (Fig. 1)

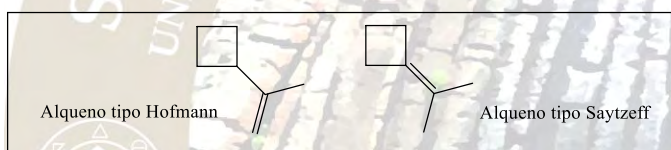


Fig. 1 Ejemplos de alquenos cinéticos o termodinámicos con un sustituyente ciclobutilo

Existen variadas metodologías experimentales que permiten la síntesis regiodiferenciada de dichos alquenos. Algunas de ellas sugieren el uso de alcoholes, los cuales en presencia de una base adecuada y el correcto agente deshidratante conducen a la formación de los alquenos tipo Saytzeff o Hofmann generalmente como mezcla de productos². Sin embargo, dependiendo de las condiciones utilizadas y del sustrato a deshidratar, se puede controlar la proporción en la cual se forma uno u otro alqueno, es decir se puede lograr *regiocontrol* en la deshidratación.

Aunque no es una regla absoluta, de manera general se dice que el uso de bases muy voluminosas conduce a la formación de los alquenos cinéticos en mayor proporción (regla de Hofmann), mientras que las bases más pequeñas favorecen la formación de alquenos termodinámicos (regla de Saytzeff)³. Estas observaciones se justifican desde el punto de vista estérico, sin embargo, en esta clase de eliminaciones es también fundamental cumplir con una condicionante conformacional muy importante, la cual demanda que los grupos salientes y los hidrógenos que serán abstraídos de la estructura, se encuentren en una conformación *antiperiplanar*, es decir a 180° uno con respecto al otro (Fig.2).

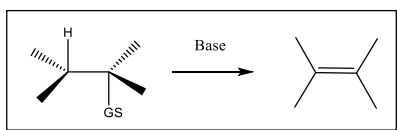


Fig. 2 Disposición antiperiplanar de los hidrógenos y los grupos salientes en una eliminación catalizada por base.

Es claro que dependiendo del tipo de estructura que se trabaje los arreglos conformacionales pueden ser complejos en menor o mayor medida y esto a su vez, puede limitar o favorecer las reacciones de eliminación para un conformero dado, permitiendo de esta manera modular la regioselección del proceso.

Exposición

Nuestro grupo de trabajo se ha dedicado al estudio de la química relacionada con los ciclobutanos, en particular con sistemas de tipo arilvinilciclobutánico⁴. Recientemente hemos utilizado este tipo de sustratos en la síntesis de algunos productos naturales⁵ (Fig. 3).

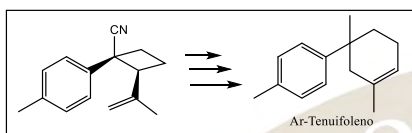


Fig.3 Sistema arilvinilciclobutánico utilizado en la síntesis del producto natural *Ar-Tenuifoleno*

Una de las maneras de obtener este tipo de estructuras ciclobutánicas experimentalmente es mediante la deshidratación de los alcoholes correspondientes (Fig. 4).

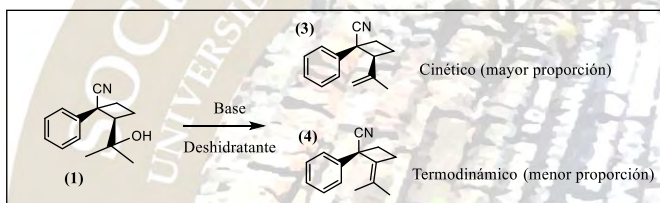


Fig 4. Síntesis de los alquenos vinilciclobutánicos cinético y termodinámico

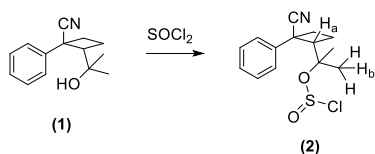
Sin embargo, cuando se observan las proporciones de alqueno tipo Hofmann (**3**) y tipo Saytzeff (**4**) formado, se nota que en general se obtienen proporciones cercanas a 2:1 favoreciendo al alqueno cinético, cuando se esperaría una proporción más importante debido al gran número de hidrógenos abstraibles que están presentes en la materia prima. Por esta razón es que nos dimos a la tarea de realizar un estudio experimental-teórico para tratar de determinar las causas por las cuales se observan estas proporciones experimentales.

Resultados

En una primera parte iniciamos un estudio experimental para lograr la obtención de nuestro alqueno cinético, para esto se variaron diferentes condiciones como: disolventes, bases, temperatura y reactivo deshidratante.

Se utilizaron diferentes disolventes polares y no-polares tales como: piridina, benceno, diclorometano y tolueno. En relación a las bases se emplearon no voluminosas y bases voluminosas como: amoníaco, Piridina, 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octano (DABCO), trietilamina, N,N-Diisopropiletilamina (DIPEA), Bis(trimetilsilil)amina (HMDS), dietilamina. En cuanto a la temperatura se probaron diferentes rangos. Finalmente los reactivos deshidratantes empleados fueron el oxitricloruro de fósforo (POCl_3) y cloruro de tionilo (SOCl_2). (Ver Tabla 1.)

Para dar una posible explicación de la formación de alquenos y de la proporción nos dimos a la tarea de efectuar un análisis conformacional dihedral tanto de la materia prima 2-(2-hidroxypropan-2-yl)-1-phenylcyclobutane-1-carbonitrile (**1**) como del intermediario clave, el éster clorosulfito (**2**).



Esto nos permitió determinar las geometrías de mínima energía para cada sistema. Posteriormente se reoptimizaron dichas estructuras y se realizaron los análisis de frecuencia correspondiente para evaluar las proporciones obtenidas teóricamente. Para esto se realizaron cálculos mecánico-cuánticos utilizando la teoría de funcionales de la densidad (DFT) a través el software Gaussian 09 Rev. D en la supercomputadora Miztli de la UNAM.

Disolvente	Base / Condiciones	Proporción Cinético / Termodinámico
Piridina	Piridina / 100°C	2 // 3
Piridina	Piridina / 0 °C	1 // 1
Benceno	DABCO / 25°C	2.6 // 1
CH ₂ Cl ₂	DABCO / 25°C	2.57 // 1
Benceno	Et ₃ N / 25°C	2.89 // 1
Benceno	Et ₃ N / 0°C	3.29 // 1
Benceno	NH ₃ / 0°C	3.16 // 1
Benceno	Piridina / 0°C	2.23 // 1
Benceno	DIPEA / 0°C	1 // 1
Benceno	HMDS / 0°C	No Reacción
Tolueno	NH ₃ / -78°C	3.27 // 1
Tolueno	Et ₃ N / -78°C	3.56 // 1
Tolueno	Et ₂ NH / -78°C	4.12 // 1 (47% rend.)
Tolueno	DIPEA / -78°C	1 // 1
Tolueno	HMDS / -78°C	No Reacción

Tabla 1. Diferentes condiciones experimentales probadas en las reacciones de deshidratación.

Una vez obtenidas las geometrías necesarias se observaron algunos aspectos importantes como por ejemplo que la posición del clorosulfito (**2**) se encuentra en posición antiperiplanar a el hidrógeno (H_a) que daría lugar al producto de eliminación termodinámico (**4**), esta misma estructura de mínima energía tiene dos hidrógenos (H_b) en la misma disposición espacial anteriormente descrita, la cual daría lugar al producto de eliminación Cinético (**3**). Con estas observaciones puede decirse que uno de los fenómenos más importantes que pudo determinarse es el hecho de que, aunque existen un total de seis hidrógenos abstraibles, estos no son equivalentes y no muestran el acomodo estereoquímico necesario para llevar a cabo la eliminación, es decir los metilos no son equivalentes y esto da pie a la caída de la regioselección. Esta aseveración se hace ya que, aunque las bases voluminosas arrojan mejores proporciones, estas no defieren demasiado en comparación con las bases no impedidas, así que nos inclinamos a pensar que es de mayor peso el efecto estereoquímico generado por el ciclobutilo que el meramente estérico presente en la base.

Este mismo análisis se efectuó para el derivado de fósforo.

Conclusiones

Se lograron determinar las geometrías de mínima energía participantes en la reacción de eliminación de sistemas arilvinilciclobutánicos. De esta manera se determinó que la formación del producto tipo Hofmann está favorecida, sobre todo por efectos conformacionales, es decir, se logra tener un regiocontrol de la eliminación asistido por fenómenos estereoquímicos presentes en la estructura de la materia prima. En este sentido el sustituyente ciclobutilo juega un papel muy importante para modular el proceso ya que las demandas estéricas que aporta son considerables, impidiendo el correcto acomodo conformacional del intermediario clave que conduciría al alqueno tipo Hofmann.

Bibliografía

- 1) Sayseff, A.; *Justus Liebigs Annalen der Chemie*; **1875**, 179, 296.
- 2) a) Chugaev, L.A.; *Ber.*, **1899**, 32, 332. b) Benkeser, R.A.; Hazdra, J.J.; *J. Am. Chem. Soc.*, **1959**, 81(1), 228. c) Burgess, E.M.; Atkins, G.M.; *J. Am. Chem. Soc.*, **1968**, 90, 4744
- 3) IUPAC Compendium of Chemical Terminology, Electronic version, <http://goldbook.iupac.org/S05481.html>
- 4) Luján-Montelongo, J.A.; Vázquez-Sánchez, A.; Ávila-Zárraga, J.G.; *Heterocycles*, **2009**, 78(8), 1955.
- 5) Vázquez-Sánchez, A.; Ávila-Zárraga, J.G.; *Tetrahedron Lett.*, **2015**, 56(39), 5321.

ESTUDIO TEÓRICO DE LA ACTIVIDAD ANTIOXIDANTE DEL α -AMINO ÁCIDO TRIPTÓFANO Y SUS METABOLITOS VÍA TRANSFERENCIA ELECTRÓNICA SIMPLE.

Adriana Pérez-González,¹ Annia Galano²

¹CONACyT - Departamento de Química. Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa. San Rafael Atlixco 186, Col. Vicentina. Iztapalapa. C. P. 09340. México D. F. México. aperezgo@conacyt.mx

²Departamento de Química. Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa. San Rafael Atlixco 186, Col. Vicentina. Iztapalapa. C. P. 09340. México D. F. México. agal@xanum.uam.mx

Resumen

Se estudió la actividad antioxidante del α -amino ácido Triptófano y ocho de sus metabolitos por Transferencia Electrónica Simple, en solución a $pH=7.4$, usando la Teoría de Funcionales de la Densidad y la Teoría de Marcus. Para este propósito se analizó un conjunto de 30 radicales libres. Se reportan datos termodinámicos y cinéticos por primera vez. En base al análisis cinético se predice al ácido xanturénico y al ácido quinurénico como 24 y 12 veces más eficientes que el Trolox para depurar el radical hidropéroxilo.

Introducción

Recientemente 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.^{xxxv,xxxvi} El daño ocasionado por estas especies es conocido como estrés oxidativo y se ha relacionado con el desarrollo de numerosas enfermedades y desordenes degenerativos tales como: el Alzheimer,^{xxxvii-xlii} el Parkinson, algunos tipos de cáncer,^{xliii} la arterosclerosis,^{xliv} las enfermedades cardiovasculares,^{xlv} 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; además de saber cuál es su actividad como posibles reparadores del daño ocasionado en componentes celulares como el ADN.^{xlvi,xlvii}

Los humanos tenemos un amplio rango de defensas antioxidantes en nuestro organismo, incluyendo las proteínas Superóxido Dismutasa (SOD) y la Catalasa, y varias moléculas pequeñas como el Glutatión reducido y las Vitaminas C y E.^{xlviii} Además existe evidencia que productos metabólicos tales como el ácido úrico, la bilirrubina, y el ácido homovallínico son también antioxidantes fisiológicos importantes.^{xliv,li} En particular existen aminoácidos relacionados en procesos antioxidantes, como lo es la N-acetil Cisteína que es un precursor del Glutatión, al que aventaja por disponer de una vida media biológica más prolongada y estable. Su capacidad para neutralizar los radicales libres contribuye a muchos efectos benéficos pues ayuda a mantener sanos los pulmones, combate infecciones por estafilococos y propicia la actividad anti fúngica, por mencionar algunos.^{liii} En particular es de nuestro interés el α -aminoácido Triptófano que al igual que el ácido Aspártico, el ácido Glutámico y la Tirosina promueve la formación de neurotransmisores empleados en las células neuronales, particularmente se ha reportado que el Triptófano está relacionado con la biosíntesis de la melatonina y serotonina^{liiii} vitales para el funcionamiento cerebral, ya que su deficiencia está relacionada con los síntomas de depresión, insomnio, ansiedad e irritabilidad. También se ha reportado que los metabolitos del α -aminoácido Triptófano pueden comportarse como antioxidantes, inhibiendo efectivamente radicales peróxilo.^{liv} Stephan y col. encontraron que los metabolitos 5-hidroxitriptofano, 3-hidroxi-kynurenine, ácido xanturénico y 3-hidroxi-antranílico resultaron tener una actividad depuradora de radicales peróxilo muy efectiva; sin embargo la información resulta ser escasa. En esta última no se reportan los mecanismos mediante los cuales actúan como antioxidantes y/o cuál es su cinética de reacción hacia

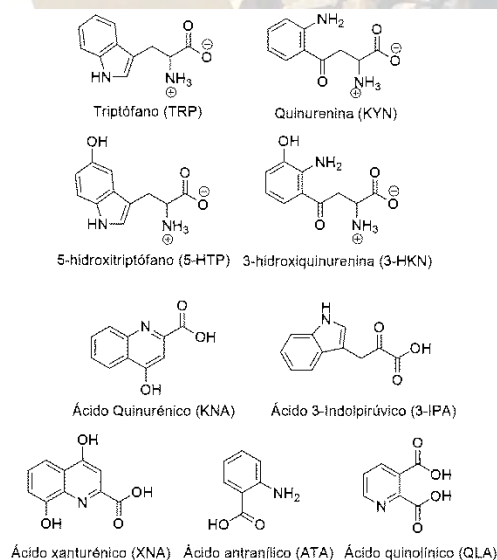
especies dañinas, pues es importante analizar por ejemplo si pueden inhibir los radicales peróxido ($\cdot\text{OOH}$) y evitar la oxidación lipídica.^{lv}

Exposición

Un estudio en este sentido implica conocer las constantes de velocidad del α -aminoácido Triptófano y sus metabolitos frente a una serie de diferentes ROS, RNS o radicales libres presentes en los organismos vivos, para lo cual es necesario conocer en detalle los mecanismos de reacción. También es importante establecer una relación estructura-actividad que pueda ser usada con carácter predictivo de actividad antioxidante. El presente estudio se realizó dentro del marco de la Teoría de Funcionales de la Densidad,^{lvi,lvii} que ha demostrado ser una herramienta muy poderosa en el estudio de la reactividad química debido al excelente compromiso calidad-tiempo de computo que lo caracteriza. En particular se usó nivel de cálculo M05-2X/6-311+G(d)/SMD este funcional de la densidad^{lviii} se ha recomendado ampliamente para realizar estudios termodinámicos y cinéticos. También se usó el método QM-ORSA (Quantum mechanics-based test for overall free radical scavenging activity)^{lix} recientemente desarrollado para la predicción exacta de constantes de velocidad para reacciones químicas en solución acuosa o lipídica. De esta manera se pretende contribuir al incremento de datos termodinámicos y cinéticos para las reacciones molécula-radical relevantes para combatir el estrés oxidativo, los cuales actualmente son escasos.

Discusión de Resultados

Primero se realizó un análisis conformacional del α -aminoácido Triptófano y sus metabolitos (Esquema 1), definiendo los conformeros más estables. A partir de estas especies y considerando que los compuestos estudiados presentan equilibrios ácido – base en solución acuosa, se calcularon las constantes de acides de los metabolitos del α -aminoácido Triptófano para los cuales no se tienen pK as experimentales reportados (5-HTP, KYN, 3-HKN, ATA y KNA). Se usó el método Isodésmico o método de intercambio de protón. También se obtuvieron sus respectivas fracciones molares calculadas en solución acuosa a pH fisiológico ($pH=7.4$) considerando la cero, primera, segunda y tercera deprotonación de las especies según fuera el caso (0D, 1D, 2D y 3D).



Esquema 1. Compuestos químicos estudiados

La viabilidad termodinámica de las reacciones entre los radicales estudiados y las especies con 1D y 2D fueron analizadas en término de sus energías libres de Gibbs de reacción (DG , kcal/mol). Se encontró que, en general, así como el grado de deprotonación incrementa también incrementa la factibilidad

termodinámica de las reacciones. Dependiendo de la reactividad de los radicales libres las reacciones fueron exergónicas para las especies con 1D y 2D. Aunque 12 de los 30 radicales libres estudiados reaccionaron endergónicamente con la mayoría de los compuestos, reportándose valores de energías libres de Gibbs superiores a 10 kcal/mol. Por lo tanto estos radicales no se espera que sean depurados por el α -aminoácido Triptófano y sus metabolitos. Aunque no necesariamente valores positivos en energías libres de Gibbs de reacción significa que el proceso de transferencia electrónica simple sea insignificante, de hecho muchos de ellos pueden llevarse a cabo a constantes de velocidad importantes. Además, procesos endergónicos pueden jugar un papel importante en sistemas biológicos cuando no existen reacciones paralelas que sean más favorables energéticamente. Por ello para analizar totalmente el potencial de cada uno de los compuestos estudiados como antioxidantes se realizó el correspondiente estudio cinético para cada una de sus reacciones con los diferentes 30 radicales libres. Para obtener los coeficientes de velocidad del mecanismo de transferencia electrónica simple, en solución acuosa a pH fisiológico, se utilizó la Teoría de Marcus, donde se obtuvieron las energías de reorganización (λ) y sus correspondientes barreras energéticas en termino de energías libres de Gibbs (ΔG^\ddagger). Los coeficientes de velocidad globales se calcularon considerando las fracciones molares de las diferentes especies a pH fisiológico. En la Tabla 1 se reportan los coeficientes de velocidad globales para el mecanismo de transferencia electrónica del α -aminoácido Triptófano y sus metabolitos. En general KNA, ATA y XNA son los metabolitos con mejor actividad depuradora de radicales libres, no solo de los más reactivos sino también de los radicales libres con reactividad moderada, convirtiéndolos en antioxidantes muy versátiles. Por otro lado los metabolitos con grupos fenólicos mostraron tener mejor actividad antioxidante que los no fenólicos. Con los datos de este estudio se comprueba que la actividad antioxidante atribuida al α -aminoácido Triptófano se debe principalmente a sus metabolitos, y en particular a los hidroxilados. Para las reacciones entre el Trolox y el radical $\cdot\text{OOH}$ se ha reportado un coeficiente de velocidad de $8.96 \times 10^4 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ en solución acuosa a pH fisiológico, los coeficientes de velocidad estimados en el presente trabajo para KNA y XNA hacia el mismo radical son 24 y 12 veces más grandes, respectivamente, que el del Trolox.

Tabla 1. Coeficientes de velocidad globales para el mecanismo de transferencia electrónica del α -aminoácido Triptófano y sus metabolitos, en solución acuosa a pH=7.4.

	TRP	5-HTP	KYN	3-HKN	KNA	ATA	3-IPA	XNA	QLA
R1	7.0E+09	6.5E+09	7.5E+09	7.4E+09	5.7E+08	6.3E+09	5.0E+09	4.1E+09	1.7E+08
R2	< 1.00	2.2E+00	< 1.00	2.6E+00	9.8E+06	3.5E+03	< 1.00	1.1E+06	< 1.00
R5	3.4E+00	1.8E+00	< 1.00	3.9E+00	2.0E+07	8.2E+03	< 1.00	1.5E+06	< 1.00
R7	7.6E+09	7.6E+09	7.7E+09	7.6E+09	5.9E+08	7.3E+09	7.3E+09	4.2E+09	1.8E+09
R8	7.0E+07	1.9E+08	1.7E+06	2.1E+08	7.0E+09	1.4E+09	3.9E+08	3.4E+09	< 1.00
R11	7.7E+09	7.8E+09	7.5E+09	7.6E+09	7.1E+09	7.5E+09	7.6E+09	7.3E+09	1.4E+05
R12	1.1E+06	2.6E+06	2.6E+04	1.3E+06	5.4E+09	4.4E+07	4.3E+06	2.4E+09	< 1.00
R13	4.6E+02	1.1E+03	5.6E+00	4.7E+02	4.5E+07	3.9E+04	1.2E+03	1.2E+07	< 1.00
R14	4.0E+07	6.9E+07	1.9E+06	4.4E+07	6.7E+09	3.9E+08	1.6E+08	3.2E+09	< 1.00
R16	7.1E+09	7.1E+09	7.5E+09	7.3E+09	5.9E+08	6.8E+09	6.5E+09	4.1E+09	7.4E+09
R17	2.1E+08	3.1E+08	1.1E+07	2.6E+08	6.8E+09	1.1E+09	9.1E+08	3.3E+09	< 1.00
R19	1.8E+02	1.7E+02	< 1.00	1.6E+02	4.3E+08	1.6E+05	1.7E+01	6.0E+07	< 1.00
R21	1.7E+00	2.3E+00	< 1.00	1.3E+00	2.2E+06	7.8E+02	< 1.00	3.5E+05	< 1.00
R22	< 1.00	< 1.00	< 1.00	< 1.00	4.4E+03	1.5E+00	< 1.00	6.6E+02	< 1.00
R23	2.8E+00	2.9E+00	< 1.00	2.4E+00	6.8E+06	2.4E+03	< 1.00	8.9E+05	< 1.00
R25	1.8E+02	8.0E+01	< 1.00	2.2E+02	9.3E+08	4.2E+05	2.5E+00	8.1E+07	< 1.00
R26	6.7E+00	1.5E+01	< 1.00	6.2E+00	1.4E+06	8.4E+02	1.3E+01	3.4E+05	< 1.00
R30	< 1.00	< 1.00	< 1.00	< 1.00	2.0E+06	1.4E+03	< 1.00	8.0E+04	< 1.00

Conclusiones

Basándose en datos termodinámicos y cinéticos concluimos que en general los metabolitos con grupo fenólico tienen mejor actividad antioxidante que aquellos que no lo tienen. Se propone también que la actividad antioxidante atribuida al α -aminoácido Triptófano se debe a sus metabolitos, principalmente a KNA y XNA que fueron los depuradores de radicales libres más versátiles con coeficientes de velocidad más altos comparados con los otros metabolitos estudiados; incluso son 24 y 12 veces más mejores que el Trolox. Se encontraron dos mecanismos de reacción como los principales, éstos son la transferencia secuencial protón – electrón y la transferencia secuencial doble protón – electrón.

Bibliografía

1. Marcus, S. C.; Mark, D.E.; Miral, D.; Joseph, L., *FASEB J.*, 2003, 17, 1195.
2. Mukul, D.; Kishore, B.; Naveen, P. R.; Lalit, M. S., *Biochim Biophys Acta*, 2005, 209, 1722.
3. Butterfield, D. A.; Hensley, K.; Harris, M.; Mattson, M.; Carney, J., *Biochem. Biophys. Res. Commun.* 1994, 200, 710.
4. 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.
5. Butterfield, D. A.; Martin, L.; Carney, J. M.; Hensley, K., *Life Sci.* 1996, 58, 217.
6. Butterfield, D. A., *Chem. Res. Toxicol.* 1997, 10, 495.
7. Mattson, M. P., *Alz. Dis. Rev.* 1997, 2, 1.
8. Fay, D. S.; Fluet, A.; Johnson, C. J.; Link, C. D., *J. Neurochem.* 1998, 71, 1616.
- 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.
- (b) 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.
- (c) Riemersma, 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.; Nyyssoner, 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.; Mitchinson, M. J.; Brown, M. J., *Lancet* 1996, 347, 781.
9. Galano, A.; Alvarez-Idaboy J. R., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2012, 14, 12476.
10. Alvarez-Idaboy, J. R.; Galano, A. J. *Phys. Chem. B*, 2012, 116, 9316.
11. Halliwell, B.; Gutteridge, J. M. C., in "Free Radicals in Biology and Medicine" (Clarendon, Oxford), 1985
12. Ames, B. N.; Cathcart, R.; Schwiers E.; Hochstein, P., *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 1981, 78, 6858.
13. DeLange, R. J.; Glazer, A. N., *Anal. Biochem.*, 1989, 177, 300.
14. Stocker, R.; Yamamoto, Y.; McDonagh, A. F.; Glazer, A. N.; Ames, B. N., *Science*, 1987, 235, 1043.
15. Gutiérrez, J. B., en "Calidad de vida, alimentos y salud humana: fundamentos científicos", Ed. Díaz de Santos, España, 2005, 285.
16. Murch, S. J.; KrishnaRaj, S.; Saxena, P. K., *Plant Cell Reports*, 2000, 19, 698.
17. Christen, S.; Peterhans, E.; Stocker, R., *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 1990, 87, 2506.
18. Sies, H., *Exp Physiol*, 1997, 82, 291.
19. Hohenberg, P.; Kohn, W. *Phys. Rev.*, 1964, 136, B864.
20. Kohn, W.; Sham, L. J. *Phys. Rev.*, 1965, 140, A1133.
21. Y. Zhao, N. E. Schultz and D. G. Truhlar, *J. Chem. Theory Comput.*, 2006, 2, 364.
22. Galano, A.; Alvarez-Idaboy, J. R., *J. Comput. Chem.*, 2013, 34, 2430.

INFLUENCIA DE LA ESTRUCTURA ELECTRÓNICA DE LOS ÁNODOS EN SU ELECTROACTIVIDAD PARA OXIDAR MATERIA ORGÁNICA VÍA RADICALES HIDROXILO

Raciel Jaimes-López¹, Jorge Vazquez-Arenas¹, Ignacio González¹, Marcelo Galván¹.

¹ Departamento de Química, Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa, Av. San Rafael Atlixco No. 186, C.P. 09340, Del. Iztapalapa, Ciudad de México, México. racieljaimes@gmail.com

La electrocombustión de contaminantes orgánicos en medio acuoso, aún no ha sido implementada masivamente, debido al costo o inestabilidad de los ánodos. Con el fin de conocer los parámetros que definen la reactividad, para el diseño de nuevos materiales, este trabajo reproduce, por métodos *ab-initio*, las tendencias de reactividad experimental de oxidación de orgánicos vía $\bullet\text{OH}$ de los ánodos: $\text{BDD} > \text{PbO}_2 \approx \text{TiO}_2 \approx \text{SnO}_2 > \text{RuO}_2 \approx \text{IrO}_2$. La reactividad está relacionada con la energía de adsorción de dichos radicales, por lo que se identifican los descriptores electrónicos que determinan la energía de adsorción.

RESUMEN

En la mineralización electroquímica de contaminantes orgánicos, en medio acuoso, la naturaleza del ánodo es decisiva. Sin embargo, aún no ha sido implementada masivamente, debido al costo o inestabilidad de estos. El diseño de nuevos materiales, exige conocer los parámetros que definen su reactividad. En este trabajo, se determina, por métodos *ab-initio*, la energía de adsorción del $\bullet\text{OH}$, para coberturas del 50 y 100%: Ésta varía de la forma: $\text{IrO}_2 > \text{RuO}_2 > \text{SnO}_2 \approx \text{TiO}_2 \approx \text{PbO}_2 > \text{BDD}$. Mientras que la energía de reacción de los radicales adsorbidos, frente a un orgánico modelo (catecol) tiene la tendencia contraria: $\text{IrO}_2 < \text{RuO}_2 < \text{SnO}_2 \approx \text{TiO}_2 \approx \text{PbO}_2 < \text{BDD}$, similar a la conocida experimentalmente para la oxidación de materia orgánica en general.

1. INTRODUCCIÓN

La investigación efectuada en la oxidación electroquímica de contaminantes orgánicos del agua, en ausencia de sales de cloruros, ha sido llevada a cabo principalmente con electrodos de platino, grafito, y los óxidos: PbO_2 , IrO_2 , RuO_2 , TiO_2 , SnO_2 , soportados en Titanio¹ y boro dopado con diamante (BDD), habiéndose demostrado, que la selección del ánodo, determina en gran medida el mecanismo y tipo de reacciones químicas que ocurren en el tratamiento². De ellos, el BDD, el PbO_2 y el SnO_2 han tenido el mejor desempeño, mientras el IrO_2 y RuO_2 son ejemplos de ánodos que no presentan capacidades de electrocombustión. Se acepta comúnmente que la diferencia en el desempeño se debe a la generación de radicales hidroxilo débilmente adsorbidos; sin embargo persiste la falta de una demostración contundente de cómo la naturaleza química de los electrodos, determina decisivamente la capacidad de electrocombustión. La intención de este trabajo es utilizar procedimientos teóricos, para reproducir las tendencias en reactividad experimental de estos materiales, e identificar las propiedades comunes asociadas con la electrocatalisis, con el fin de proyectar las propiedades de estructura electrónica necesarias de un material ideal para la combustión electroquímica. Se realiza el estudio termodinámico de las tres reacciones principales del proceso de electro-oxidación por radicales hidroxilo: Adsorción de agua, oxidación del agua para generar radicales hidroxilo y reacción del radical hidroxilo generado con una especie orgánica contaminante (catecol como orgánico modelo). Las superficies modeladas son BDD, IrO_2 , SnO_2 , PbO_2 , RuO_2 y TiO_2 .

2. METODOLOGÍA

Se usaron métodos DFT implementados en el código Vienna Ab-Initio Simulated Package (VASP)³, empleando el método de Perdew–Burke–Ernzerhof (PBE)⁴, y un conjunto base de ondas planas, con el método de ondas planas aumentadas proyectadas (método PAW)⁵. El modelo de superficie empleado para el BDD, está descrito en un estudio publicado recientemente⁶, ver Figura 1. Para modelar la adsorción de las moléculas de agua y radicales hidroxilo (referidos al vacío), a coberturas del 50 y 100%, se utilizó el modelo tipo hielo propuesto por L. Mayrhofer⁷. No se modela la presencia de solvente en bulto, debido a

que varios estudios han mostrado que el efecto de éste, en las energías de adsorción es marginal^{8,9}. En los óxidos metálicos (SnO₂, PbO₂, IrO₂, RuO₂, TiO₂), la estructura cristalina es tipo rutilo, y la cara cristalina más estable es la (110). Los parámetros de red de la estructura del bulto, fueron tomados de optimizaciones reportadas en la literatura¹⁰⁻¹⁴, en los que el funcional utilizado fue PBE implementado en VASP. Como guía general para el modelado, se siguió la metodología de A. Heine¹⁵. Además, los cálculos fueron realizados con espín polarizado con el método de Tkatchenko-Scheffler. Para la adsorción de agua, se aprovechó la información reportada en la literatura en algunos de los sistemas¹⁶⁻¹⁹. Con el radical hidroxilo, se evaluaron diferentes orientaciones iniciales y se seleccionaron, los resultados de menor energía.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La estructura tipo hielo utilizada para el agua y el •OH en el BDD, no se ve fuertemente distorsionada por el proceso de relajación de geometría; sin embargo, cabe esperar que las estructuras optimizadas representen un mínimo local, pero similar en energía, al mínimo global. En el caso de los óxidos, cuando la cobertura es del 50% de agua, del 100% de agua, y del 50% de •OH, las estructuras relajadas del radical •OH y agua en la superficie, presentan sus mínimos de energía con el H dirigido hacia el oxígeno en posición O_b, en todos los óxidos. Sin embargo, en las demás casos, correspondientes a una cobertura de 100% de radicales hidroxilo ó 50% •OH/50% agua, las estructuras de menor energía difieren en cada óxido.

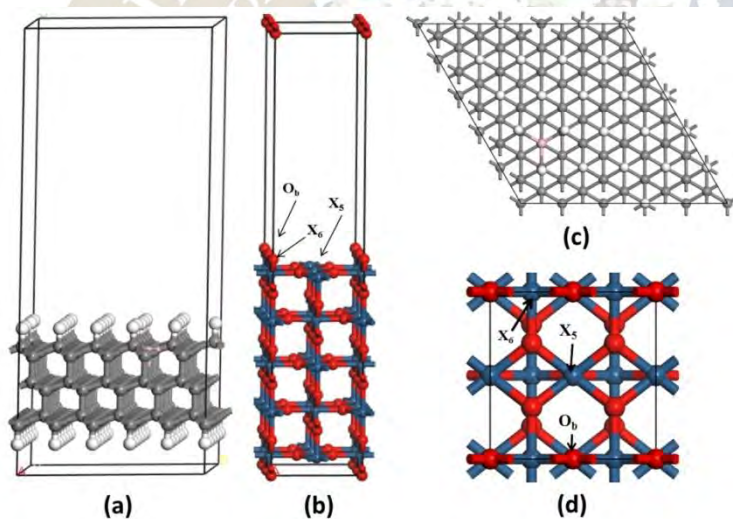


Figura 1: a) Vista lateral del modelo de superficie utilizado para el diamante dopado con boro. Las esferas blancas representan átomos de hidrógeno, las grises los átomos de carbono, y la rosa al átomo de boro. b) Modelo general de superficie empleado para los óxidos metálicos y nomenclatura utilizada en el texto. Los átomos de oxígeno son representados por las esferas rojas, las azules representan a átomos de X=Sn, Pb, Ir, Ru ó Ti. X₅ representa un átomo pentacoordinado, X₆ un átomo hexacoordinado, y O_b, un átomo de oxígeno en posición “puente”. c) Vista superior del modelo de BDD. d) Vista superior de los modelos de óxidos metálicos.

La energía de adsorción del agua y el •OH fueron calculadas de acuerdo con las ecuaciones 1 y 2, y los resultados se grafican en la figura 2. n corresponde al número de moléculas que se adsorben en la superficie, y x es el número de moléculas de agua que se encuentran previamente adsorbidas. E_{agua} y E_{OH} es la energía de la especie calculada en el vacío.

$$E_{ADSagua} = E_{superficie+(n+x)H_2O} - E_{superficie+xH_2O} - n \cdot E_{H_2O} \quad (1)$$

$$E_{ADSOH} = E_{superficie+xH_2O+nOH} - E_{superficie+xH_2O} - n \cdot E_{OH} \quad (2)$$

La mayor modificación en los resultados se encuentran en la superficie del BDD, debido a que la interacción de esta superficie con las moléculas de agua es relativamente débil, y gobernada por interacciones de Van der Waals⁷. Por lo que la presencia de un número mayor de moléculas, puede generar una interacción más fuerte por puentes de hidrógeno entre ellas, estabilizando el sistema. La energía de adsorción del agua en todos los óxidos es mayor que en el BDD (figura 2a). La adsorción del radical hidroxilo sigue una tendencia similar (figura 2b); sin embargo, en este caso, hay una clara diferencia entre los materiales denominados *no activos* para la evolución de oxígeno, es decir, el BDD, PbO₂, TiO₂ y SnO₂, y los materiales *activos*, el IrO₂ y RuO₂, cuya energía de adsorción es significativamente mayor a los primeros.

La reactividad de los radicales hidroxilo con la materia orgánica, fue calculada a partir de la ecuación 3:

$$E_R = m * E_{Superficie+xH_2O} + (m*n)/2 * E_{benzoquinona} + (m*n)E_{H_2O} - m * E_{Superficie+nOH+xH_2O} - (m*n)/2 * E_{catecol} \quad (3)$$

Como se puede apreciar en la figura 2c, el material que proporciona la mayor energía de reacción es el BDD, seguido por el PbO₂, TiO₂ y SnO₂, siendo el IrO₂ y el RuO₂ significativamente menos reactivos. Esta tendencia es ampliamente reconocida en diversos estudios experimentales, por ejemplo²⁰⁻²². Además, comparando las figuras 2b y 2c, se aprecia una correspondencia notable entre la debilidad de la energía de adsorción de los •OH y energía de reacción con el catecol. Desafortunadamente, no existe, hasta el conocimiento de los autores, una cuantificación estandarizada, de la electroactividad experimental de los materiales para la electrodegradación orgánica, ver por ejemplo, las revisiones de Martínez-Huitle² y Panizza²². Más aún, la determinación del área activa, es fundamental para distinguir la electroactividad intrínseca de los ánodos y no es reportada. Otros factores que influyen en el desempeño observado macroscópicamente, son el régimen de transporte de masa, tipo y concentración de electrolito soporte y agente contaminante, así como las particularidades del material anódico, producto del método de síntesis empleado. Por estos motivos, la tendencia general es la que es viable comparar con los resultados teóricos. En la figura 2d se aprecia, el potencial eléctrico reversible, respecto del electrodo estándar de hidrógeno, aplicando el procedimiento del Linear Gibbs Energy relationship (LGER) de A. B. Anderson²³. Aquí se ha calculado el potencial a partir únicamente de las *energías internas*, habiéndose demostrado que existe una cancelación de las energías de punto cero y energías de solvatación en esta semirreacción²⁴. Se puede apreciar que la diferencia en comportamiento electroquímico entre los materiales *activos* y *no activos* es importante: El IrO₂ y el RuO₂, son reconocidos como los mejores catalizadores para la oxidación de agua, con un bajo sobrepotencial. El SnO₂, TiO₂, PbO₂ y BDD tienen un alto sobrepotencial para esta reacción.

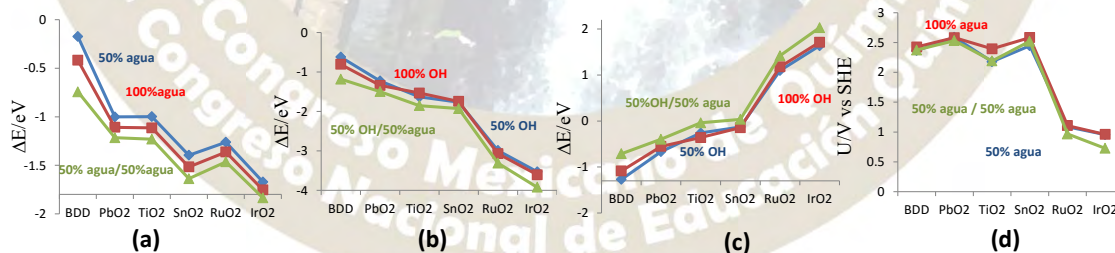


Figura 2. a) Energía de adsorción del agua, 50% agua y 100% agua representan la ecuación 1, cuando se adsorbe el número de moléculas de agua para el 50 y 100% de cobertura respectivamente. 50%agua/agua corresponde a la situación donde se adsorben moléculas de agua en un sistema que ya está cubierto al 50% con otras moléculas de agua. b) La simbología es equivalente, correspondiendo a la ecuación 2, adsorción del radical hidroxilo, c) energía de reacción calculada por la ecuación 3. 50%OH, 100%OH y 50%OH/50%agua significa la proporción de radicales superficiales que se encuentran adsorbidos y que reaccionarían con las moléculas de catecol. d) Potencial reversible para el •OH adsorbido, de acuerdo con el modelo del LGER, en las diferentes superficies. 50%agua, 100%agua y 50%agua/agua representan el porcentaje de moléculas de agua que se encuentran adsorbidas en la superficie, y que se oxidarían para generar radicales hidroxilo.

4. CONCLUSIONES

La metodología teórica empleada muestra que la reactividad hacia la electrooxidación indirecta de compuestos orgánicos, observada experimentalmente, es principalmente consecuencia de la energía de adsorción de los $\bullet\text{OH}$. La tendencia de reacción en función del potencial, en estos materiales, es un compromiso entre la energía de adsorción del agua y la del radical hidroxilo. Un material ideal para la degradación orgánica sería aquel que adsorba débilmente los radicales hidroxilo, pero cuya adsorción de la molécula de agua sea más débil, de lo que es en los materiales estudiados, pues mientras menor sea la diferencia $E_{\text{superficie}+\text{n(OH)}}-E_{\text{superficie}+\text{n(H}_2\text{O)}}$ menor es el potencial al que se generan los radicales hidroxilo, y menor el costo de la energía eléctrica del tratamiento.

5. REFERENCIAS

- (1) Peralta-Hernández, J. M.; Méndez-Tovar, M.; Guerra-Sánchez, R.; Martínez-Huitle, C. A.; Nava, J. L. A Brief Review on Environmental Application of Boron Doped Diamond Electrodes as a New Way for Electrochemical Incineration of Synthetic Dyes. *Int. J. Electrochem.* **2012**, *2012*, 1–18.
- (2) Martínez-Huitle, C. A.; Brillas, E. Decontamination of Wastewaters Containing Synthetic Organic Dyes by Electrochemical Methods: A General Review. *Appl. Catal. B Environ.* **2009**, *87*, 105–145.
- (3) Kresse, G.; Furthmüller, J. VASP the Guide. *Comput. Physics, Fac. Physics, Univ. Wien*, **2012**.
- (4) Perdew, J. P.; Burke, K.; Ernzerhof, M., Generalized Gradient Approximation Made Simple. *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *77* (18), 3865–3868.
- (5) Kresse, G. From Ultrasoft Pseudopotentials to the Projector Augmented-Wave Method. *Phys. Rev. B*, **1999**, *59* (3), 1758–1775.
- (6) Jaimes-López, R.; Vázquez-Arenas, J.; González, I.; Galván, M. Delimiting the Boron Influence on the Adsorptive Properties of Water and $\bullet\text{OH}$ Radicals on H-Terminated Boron Doped Diamond Catalysts: A Density Functional Theory Analysis. *Surf. Sci.* **2016**, *653*, 27–33.
- (7) Mayrhofer, L.; Moras, G.; Mulakaluri, N.; Rajagopalan, S.; Stevens, P. A.; Moseler, M. Fluorine-Terminated Diamond Surfaces as Dense Dipole Lattices: The Electrostatic Origin of Polar Hydrophobicity. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, jacs.5b04073.
- (8) Sakong, S.; Naderian, M.; Mathew, K.; Hennig, R. G.; Groß, A. Density Functional Theory Study of the Electrochemical Interface Between a Pt Electrode and an Aqueous Electrolyte Using an Implicit Solvent Method. *J. Chem. Phys.* **2015**, *142* (23), 234107.
- (9) Nørskov, J. K.; Rossmeisl, J.; Logadottir, A.; Lindqvist, L.; Kitchin, J. R.; Bligaard, T.; Jónsson, H. Origin of the Overpotential for Oxygen Reduction at a Fuel-Cell Cathode. *J. Phys. Chem. B.* **2004**, *108*, 17886–17892.
- (10) Payne, D. J.; Egdell, R. G.; Law, D. S. L.; Glans, P. A.; Learmonth, T.; Smith, K. E.; Guo, J. H.; Walsh, A.; Watson, G. W. Experimental and Theoretical Study of the Electronic Structures of Alpha-PbO and Beta-PbO₂. **2007**, 267–277.
- (11) Xu, C.; Jiang, Y.; Yi, D.; Zhang, H.; Peng, S.; Liang, J. Prediction on the Surface Phase Diagram and Growth Morphology of Nanocrystal Ruthenium Dioxide. *J. Am. Ceram. Soc.* **2014**, *97* (11), 3702–3709.

- (12) Sen, F. G.; Kinaci, A.; Narayanan, B.; Gray, S. K.; Davis, M. J.; Sankaranarayanan, S. K. R. S.; Chan, M. K. Y. Towards Accurate Prediction of Catalytic Activity in IrO₂ Nanoclusters via First Principles-Based Variable Charge Force Field. *J. Mater. Chem.* **2015**, 18970–18982.
- (13) Erdem, I.; Kart, H. H.; Cagin, T. High Pressure Phase Transitions in SnO₂ Polymorphs by First-Principles Calculations. *J. Alloys Compd.* **2014**, 587, 638–645.
- (14) Moellmann, J.; Ehrlich, S.; Tonner, R.; Grimme, S. A DFT-D Study of Structural and Energetic Properties of TiO₂ Modifications. *J. Phys. Condens. Matter.* **2012**, 24 (42), 424206.
- (15) Hansen, H. A.; Man, I. C.; Studt, F.; Abild-Pedersen, F.; Bligaard, T.; Rossmeisl, J. Electrochemical Chlorine Evolution at Rutile Oxide (110) Surfaces. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, 12 (1), 283–290.
- (16) Siahrostami, S.; Vojvodic, A. Influence of Adsorbed Water on the Oxygen Evolution Reaction on Oxides. *J. Phys. Chem. C.* **2015**, 119 (2), 1032–1037.
- (17) Sahoo, S. K.; Nigam, S.; Sarkar, P.; Majumder, C. DFT Study of H₂O Adsorption on TiO₂ (110) and SnO₂ (110) Surfaces. **2013**, 2 (110), 292–293.
- (18) Hahn, K. R.; Tricoli, A.; Santarossa, G.; Vargas, A.; Baiker, A. First Principles Analysis of H₂O Adsorption on the (110) Surfaces of SnO₂, TiO₂ and Their Solid Solutions. *Langmuir.* **2012**, 28 (2), 1646–1656.
- (19) Evarestov, R. A.; Bandura, A. V.; Proskurov, E. V. Plain DFT and Hybrid HF-DFT LCAO Calculations of SnO₂ (110) and (100) Bare and Hydroxylated Surfaces. *Phys. Status Solidi Basic Res.* **2006**, 243 (8), 1823–1834.
- (20) Li, X. Y.; Cui, Y. H.; Feng, Y. J.; Xie, Z. M.; Gu, J. D. Reaction Pathways and Mechanisms of the Electrochemical Degradation of Phenol on Different Electrodes. *Water Res.* **2005**, 39, 1972–1981.
- (21) Costa, C. R.; Montilla, F.; Morallón, E.; Olivi, P. Electrochemical Oxidation of Synthetic Tannery Wastewater in Chloride-Free Aqueous Media. *J. Hazard. Mater.* **2010**, 180, 429–435.
- (22) Panizza, M.; Cerisola, G. Direct and Mediated Anodic Oxidation of Organic Pollutants. *Chem. Rev.* **2009**, 109, 6541–6569.
- (23) Anderson, A. B. Insights into Electrocatalysis. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2012**, 14 (4), 1330.
- (24) Anderson, A. B.; Uddin, J.; Jinnouchi, R. Solvation and Zero-Point-Energy Effects on OH (Ads) Reduction on Pt (111) Electrodes. **2010**, No. 111, 14946–14952.

ESTUDIO TEÓRICO DE LA CAPACIDAD FOTOSENSIBILIZADORA DE FENALENONA EN MEDIO ACUOSO Y LIPÍDICO

Cesar Espinoza,¹ Ángel Trigos,¹ Manuel E. Medina²

¹Laboratorio de Alta Tecnología de Xalapa, Universidad Veracruzana, Calle Médicos 5, Col. Unidad del Bosque 91010, Xalapa, Veracruz.

²Centro de Investigaciones Biomédicas, Universidad Veracruzana, Luis Castelazo Ayala s/n, Col. Industrial las Animas 91190, Xalapa, Veracruz.

Correo electrónico del autor principal: manmedina@uv.mx

Resumen

Se estudió el mecanismo de la capacidad fotosensibilizadora de la fenalenona en medio acuoso y lipídico a través de reacciones de transferencia electrónica, empleando DFT. La capacidad fotosensibilizadora de la fenalenona muestra una fuerte dependencia del medio en donde ocurre la reacción; además, la fenalenona es un mejor fotosensibilizador a través del mecanismo tipo II en medio lipídico que en medio acuoso. La capacidad fotosensibilizadora de las moléculas puede ser estudiada empleando reacciones de transferencia electrónica.

Introducción

Las moléculas prooxidantes son cualquier endobiótico o xenobiótico que induzca estrés oxidativo por generación de ROS o por la inhibición de los mecanismos antioxidantes.^{lx} Los colorantes fotosensibilizadores son moléculas prooxidantes que pueden llevar a cabo reacciones de oxidación a través de dos mecanismos de reacción, en el primero (tipo I) se propone la generación de radicales libres y en el segundo se obtiene el oxígeno singulete (tipo II). Las moléculas fotosensibilizadoras que pueden formar la molécula de $^1\text{O}_2$ tienen gran aplicación en la terapia fotodinámica contra cáncer, en el tratamiento de aguas residuales, en la esterilización sanguínea y como insecticidas y herbicidas.^{lxi, lxii} La fenalenona (1H-phenalen-1-one, PN) es una cetona aromática que es miembro del grupo de las fenalenonas que se encuentra ampliamente distribuido en la naturaleza; son considerados metabolitos secundarios y son llamados fitoalexinas en plantas, también se ha reportado que estos compuestos se han aislado de hongos.^{lxiii, lxiv} Se ha reportado que los derivados de la fenalenona presentan actividad leishmanicida,^{lxv} antifúngica,^{lxvi} antioxidante,^{lxvii} anti-VIH,^{lxviii} antimicrobiana^{lxix} y anticancerígena^{lxx}. La fenalenona es ampliamente utilizada como un $^1\text{O}_2$ sensibilizador de referencia, y se conoce que es un fotosensibilizador tipo II. La meta del presente trabajo es llevar a cabo un estudio detallado del mecanismo de reacción involucrado en la propiedad prooxidante a través de la habilidad fotosensibilizadora de fenalenona y proveer datos cinéticos de tal proceso. Para este propósito, se modeló la reacción entre la fenalenona neutra, excitada, oxidada y reducida con una u otra molécula $^3\text{O}_2$ y $\text{O}_2^{\cdot-}$, en medio acuoso y lipídico. Se considera el mecanismo de transferencia electrónica en este estudio.

Resultados

De acuerdo con los resultados en medio acuoso de la capacidad fotosensibilizadora de la fenalenona, la ^1PN es consumida a través de tres rutas de reacción que compiten entre ellas; en la primera de ellas la $^1\text{PN}^*$ evoluciona a ^3PN , en la segunda reacción se lleva a cabo la oxidación de $^1\text{PN}^*$ a $\text{PN}^{+\cdot}$ y la molécula de oxígeno se reduce a $\text{O}_2^{\cdot-}$; en la tercera ruta de reacción la $^1\text{PN}^*$ se reduce a $\text{PN}^{\cdot-}$ y la molécula de $\text{O}_2^{\cdot-}$ se oxida a $^1\text{O}_2$. La ^3PN se reduce a $\text{PN}^{\cdot-}$ en la presencia de $\text{O}_2^{\cdot-}$ y genera como producto $^1\text{O}_2$; la molécula de $\text{PN}^{\cdot-}$ puede ser oxidada para regenerar ^1PN en la presencia de $^3\text{O}_2$, para obtener $\text{O}_2^{\cdot-}$ como producto. La $\text{PN}^{+\cdot}$ se puede reducir con $\text{O}_2^{\cdot-}$ a través de dos reacciones que compiten entre ellas, en la primera reacción la ^3PN y $^3\text{O}_2$ se generan como productos, mientras que en la segunda reacción se obtienen como productos ^1PN y $^1\text{O}_2$, en esta última reacción se regenera la fenalenona.

Los resultados anteriores muestran que la capacidad fotosensibilizadora de la fenalenona en medio acuoso es atribuido a los mecanismos tipo I y II. Se puede calcular una velocidad de reacción para cada tipo de mecanismo ($k_{\text{tipo I}}$ y $k_{\text{tipo II}}$) y una constante de velocidad total (k_{total}), de acuerdo con las siguientes ecuaciones:

$$k_{\text{tipo I}} = k_2 + k_{20} \quad (7)$$

$$k_{\text{tipo II}} = k_6 + k_8 + k_{16} \quad (8)$$

$$k_{\text{total}} = k_{\text{tipo I}} + k_{\text{tipo II}} \quad (9)$$

Los resultados de la velocidad de reacción obtenida de la capacidad fotosensibilizadora de la phenalenona en medio acuoso se muestra en la Tabla 2. La relación que guardan ambos mecanismos es muy cercana al 50%; por lo tanto, en medio acuoso la capacidad fotosensibilizadora se atribuye a ambos mecanismos de reacción.

Tabla 1. Energía libre de Gibbs de activación (ΔG^\ddagger , kcal/mol), lambda (λ , kcal/mol) y constant de velocidad de diffusion y aparente (k_D y k_{app} , $\text{M}^{-1} \text{s}^{-1}$) de la capacidad fotosensibilizadora de fenalenona en medio acuoso.

número	Reacción	ΔG^\ddagger	λ	k_D	k_{app}
2	$^1\text{PN}^* + ^3\text{O}_2 \rightarrow \text{PN}^{*+} + \text{O}_2^-$	0.18	14.84	7.89×10^9	7.88×10^9
6	$^1\text{PN}^* + \text{O}_2^- \rightarrow \text{PN}^{*-} + ^1\text{O}_2$	0.40	14.84	7.70×10^9	7.68×10^9
7	$^1\text{PN}^* + \text{O}_2^- \rightarrow \text{PN}^{*-} + ^3\text{O}_2$	28.16	15.15	7.70×10^9	1.42×10^{-8}
8	$^3\text{PN} + \text{O}_2^- \rightarrow \text{PN}^{*-} + ^1\text{O}_2$	4.67	14.69	7.85×10^9	1.81×10^9
9	$^3\text{PN} + \text{O}_2^- \rightarrow \text{PN}^{*-} + ^3\text{O}_2$	6.58	15.00	7.85×10^9	9.25×10^7
11	$^1\text{PN} + ^1\text{PN}^* \rightarrow \text{PN}^{*+} + \text{PN}^{*-}$	2.38	6.46	7.41×10^9	6.95×10^9
13	$^1\text{PN}^* + ^1\text{PN}^* \rightarrow \text{PN}^{*+} + \text{PN}^{*-}$	271.93	3.80	7.41×10^9	2.91×10^{-187}
14	$^1\text{PN}^* + ^3\text{PN} \rightarrow \text{PN}^{*+} + \text{PN}^{*-}$	134.56	3.44	7.43×10^9	1.44×10^{-86}
15	$^3\text{PN} + ^3\text{PN} \rightarrow \text{PN}^{*+} + \text{PN}^{*-}$	35.41	3.29	7.41×10^9	6.84×10^{-14}
16	$\text{PN}^{*+} + \text{O}_2^- \rightarrow ^1\text{PN} + ^1\text{O}_2$	0.20	17.34	7.80×10^9	7.79×10^9
17	$\text{PN}^{*+} + \text{O}_2^- \rightarrow ^1\text{PN} + ^3\text{O}_2$	22.86	17.66	7.80×10^9	1.09×10^{-4}
19	$\text{PN}^{*+} + \text{O}_2^- \rightarrow ^3\text{PN} + ^3\text{O}_2$	0.90	18.02	7.80×10^9	7.76×10^9
20	$\text{PN}^{*-} + ^3\text{O}_2 \rightarrow ^1\text{PN} + \text{O}_2^-$	0.36	18.11	7.96×10^9	7.94×10^9

De acuerdo con los resultados cinéticos en medio lipídico de la capacidad fotosensibilizadora de la fenalenona, la $^1\text{PN}^*$ evoluciona al ^3PN ; la ^3PN puede reaccionar a través de dos rutas de reacción, en la primera reacción la ^3PN se reduce a PN^{*-} con O_2^- y la molécula de $^1\text{O}_2$ se obtiene como producto, en la segunda reacción dos molécula de ^3PN reaccionan para formar las moléculas PN^{*+} y PN^{*-} ; la PN^{*+} puede generar ^3PN en la presencia de la molécula de O_2^- y generar como producto $^1\text{O}_2$; finalmente, el ^1PN se puede reducir a PN^{*-} en la presencia de O_2^- y rendir como producto al $^3\text{O}_2$. El mecanismo tipo II es la ruta más importante en la capacidad fotosensibilizadora de fenalenona en medio lipídico. La velocidad de reacción obtenida para el mecanismo tipo II en la capacidad fotosensibilizadora de la fenalenona en medio lipídico es de $1.64 \times 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

Table 2. Velocidad de reacción de los mecanismos tipo I, II y total (k , $\text{M}^{-1} \text{s}^{-1}$) y proporción relativa (Γ , %) de la capacidad fotosensibilizadora de la fenalenona en medio acuoso.

Ruta	<i>k</i>	Γ
tino I	1.58 x 10 ¹⁰	47.8
tino II	1.73 x 10 ¹⁰	52.2
Total	3.31 x 10 ¹⁰	

Metodología

Todos los cálculos electrónicos se llevaron a cabo con el paquete de programas Gaussian 09.^{lxxi} La optimización de geometría y los cálculos de las frecuencias vibracionales se llevó a cabo empleando el funcional M06-2X^{lxxii} acompañado de la base 6-311++G(d,p), utilizando el SMD como modelo de inclusión del disolvente^{lxxiii} con etanoato de pentilo y agua como disolventes para simular el medio fisiológico lipídico y acuoso. La constante de velocidad de reacción (*k*) se calculó empleando la teoría del estado de transición convencional (TST),^{lxxiv,lxxv,lxxvi} de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$k = \frac{k_B T}{h} e^{-\Delta G^\ddagger / RT} \quad (1)$$

Donde k_B y h son la constante de Boltzmann y Planck, T es la temperatura, ΔG^\ddagger es la energía libre de Gibbs de activación y R es la constante de los gases. Todas las reacciones consideradas en este estudio involucran una transferencia electrónica, para calcular el barrido de la reacción, se empleó la teoría de Marcus. La energía libre de Gibbs de activación (ΔG_{SET}^\ddagger) se definió de dos parámetros termodinámicos, la energía libre de Gibbs de reacción (ΔG_{SET}^0) y la energía de reorganización nuclear (λ).

$$\Delta G_{SET}^\ddagger = \frac{\lambda}{4} \left(1 + \frac{\Delta G_{SET}^0}{\lambda} \right)^2 \quad (2)$$

La reorganización nuclear (λ) se calculó de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$\lambda = \Delta E_{SET} - \Delta G_{SET}^0 \quad (3)$$

Donde la ΔE_{SET} es la diferencia de la energía no adiabática entre reactantes y el producto vertical. Esta aproximación es similar a la propuesta por Nelsen y col.^{lxxvii} Para un gran número de reacciones de intercambio electrónico intramolecular.

Conclusiones

La capacidad fotosensibilizadora de la fenalenona se estudió en medio acuoso y lipídico a través de reacciones de transferencia electrónica, empleando DFT. Se consideraron condiciones fisiológicas, por lo tanto, se tomaron en cuenta las especies ³O₂ y O₂⁻. En medio acuoso la capacidad fotosensibilizadora de la fenalenona se llevó a cabo a través de ambos mecanismos tipo I y II; la velocidad de reacción total de la capacidad fotosensibilizadora de la fenalenona es de 3.31 x 10¹⁰ M⁻¹ s⁻¹. En medio lipídico la capacidad fotosensibilizadora de la fenalenona se atribuyó al mecanismo tipo II, la velocidad de reacción calculada para este mecanismo fue de 1.64 x 10¹⁰ M⁻¹ s⁻¹. Los resultados indican que la capacidad fotosensibilizadora de la fenalenona muestra una gran dependencia por el medio en que ocurre la reacción, si este se lleva a cabo en medio acuoso o lipídico. De acuerdo con los resultados obtenidos en este estudio, la fenalenona en un mejor fotosensibilizador a través del mecanismo tipo II en medio lipídico que en medio acuoso. Finalmente, las reacciones de transferencia electrónica pueden ser empleadas en el estudio de la capacidad fotosensibilizadora de las moléculas.

Bibliografía

1. Rahal, A; Kumar, A.; Singh, V.; Yadav, B.; Tiwari, R.; Chakraborty, S.; Dhama, K. BioMed Research International 2014, 761264.

2. DeRosa, M. C.; Crutchley, R. J. *Coordin. Chem. Rev.* 2002, 233-234, 351-371.
3. Schweitzer, C.; Schmidt, R. *Chem. Rev.* 2003, 103, 1685-1757.
4. Flors, C.; Nonell, S. *Accounts Chem. Res.* 2006, 39(5), 293-300.
5. Elsebai, M. F.; Saleem, M.; Tejesvi, M. V.; Kajula M.; Mattila S.; Mehiri, M.; Turpeinenc A.; Pirttila, A. M. *Nat. Prod. Rep.* 2014, 31, 628-645.
6. Luque-Ortega, J. R.; Martínez, S.; Saugar, J. M.; Izquierdo, L. R.; Abad, T.; Luis, J. G.; Piñero, J.; Valladares B.; Rivas, L. *Antimicrob. Agents. Chemother.* 2004, 48(5), 1534-1540.
7. Lazzaro, A.; Corominas, M.; Martí, C.; Flors, C.; Izquierdo, L. R.; Grillo, T. A.; Luis J. G.; Nonell, S. *Photochem. Photobiol. Sci.* 2004, 3, 706-710.
8. Ishikawa, Y.; Morimoto K.; Iseki, S. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 1991, 68(9), 666-668.
9. Shiomi, K.; Matsui, R.; Isozaki, M.; Chiba, H.; Sugai, T.; Yamaguchi, Y.; Masuma, R.; Tomoda, H.; Chiba, T.; Yan, H.; Kitamura, Y.; Sugiura, W.; Omura, S.; Tanaka, H. *J. Antibiot.* 2005, 58(1), 65-68.
10. Elsebai, M. F.; Kehraus, S.; Lindequist, U.; Sasse, F.; Shaaban, S.; Gütschow, M.; Josten, M.; Sahle, H.-G.; König, G. M. *Org. Biomol. Chem.* 2011, 9, 802-808.
11. Perpelescu, M.; Kobayashi, J.; Furuta, M.; Ito, Y.; Izuta, S.; Takemura, M.; Suzuki, M.; Yoshida, S. *Biochemistry* 2002, 41, 7610-7616.
12. Gaussian 09, Revision B.01, Frisch, M. J.; et al. Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009.
13. Zhao, Y.; Truhlar, D. G. *Theor. Chem. Account.* 2008, 120, 215-241.
14. Marenich, A. V.; Cramer C. J.; Truhlar, D. G. *J. Phys. Chem. B.* 2009, 113, 6378-6396.
15. Eyring, H. *J. Chem. Phys.* 1935, 3, 107-115.
16. Evans, M. G.; Polanyi, M. *Trans. Faraday Soc.* 1935, 31, 875-894.
17. Truhlar, D. G.; Hase, W. L.; Hynes, J. T. *J. Phys. Chem.* 1983, 87, 2664-2682.
18. Nelsen, S. F.; Weaver, M. N.; Luo, Y.; Pladziejewicz, J. R.; Ausman, L. K.; Jentzsch, T. L.; O'Konek, J. J. *J. Phys. Chem. A* 2006, 110, 11665-11676.

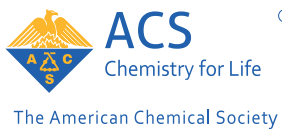


2016
Pachuca, Hidalgo

51º Congreso Mexicano de Química
35º Congreso Nacional de Educación Química

- ⁱ Z. Hussain, E. Yousif, A. Ahmed, A. Altaie, *Org. Med. Chem. Lett.* (2014), **4**, 1–4.
- ⁱⁱ A. Jha, S. Yashmeen, D. N. Kumar, *Int. J. Pharm. Bio. Sci.* (2013), **4**, 197–204
- ⁱⁱⁱ J. R. Anacona, V. E. Marquez, *Transition Met. Chem.* (2008), **33**, 579–583.
- ^{iv} J. R. Anacona, V. E. Marquez, Y. Jimenez, *J. Coord. Chem.* (2009), **62**, 1172–1179.
- ^v M. T. Bogert, B. Naiman, *J. Am. Chem. Soc.* (1935), **57** 1529–1533.
- ^{vi} K. Mahajan, M. Swami, R. V. Singh, *Russ. J. Coord. Chem.* (2009), **35**, 179–185
- ^{vii} E. Bouwman, R. K. Henderson, A. K. Powell, J. Reedijk, W. J. J. Smeets, A. L. Spek, N. Veldman, S. Wocadlo, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (1998) 3495–3500.
- ^{viii} J. Hyvl., J. Srogl, *Eur. J. Org. Chem.* (2010), 2849–2851.
- ^{ix} R. C. Elderfield, E. C. McClenachan, *J. Am. Chem. Soc.* (1960), **82**, 1982–1988.
- ^x A. C. Gaumont, M. Gulea, J. Levillain, *Chem. Rev.* (2009), **109**, 1371–1401
- ^{xi} Ch. Zhu, T. Akiyama, *Tetrahedron Lett.* (2012), **53**, 416–418.
- ^{xii} Z. Wu, X. Wu, Z. Li, Y. Yang, J. Han, S. Han, *Bioorgan. Med. Chem. Lett.* (2013), **23**, 4354–4357.
- ^{xiii} IUPAC. Compendium of Chemical Terminology, 2nd ed. (the "Gold Book"). Compiled by A. D. McNaught and A. Wilkinson. Blackwell Scientific Publications, Oxford (1997). XML on-line corrected version: <http://goldbook.iupac.org> (2006-) created by M. Nic, J. Jirat, B. Kosata; updates compiled by A. Jenkins. ISBN 0-9678550-9-8. doi:10.1351/goldbook.
- ^{xiv} Ball, D. B. *J. Chem. Educ.* **2006**, *83* (1), 101-105.
- ^{xv} Snider, B. B. *J. Chem. Educ.* **2015**, *92* (8), 1394-1397.
- ^{xvi} Williamson, K. L.; Masters, K. M. *The Benzoin Condensation: Catalysis by the Cyanide Ion and Thiamine. Macroscale and Microscale Organic Experiments*, 6th ed.; Cengage Learning: Belmont, CA, 2011; pp 655-660.
- ^{xvii} Lujan-Montelongo, J. A.; Ojeda Estevez, A.; Fleming, F. F. *Eur. J. Org. Chem.* **2015**, (7), 1602-1605.
- ^{xviii} a) Olijnsma, T.; Engberts, J. B. F. N.; Strating, J. *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas.* **1972**, *91* (2), 209-212. b) Hoogenboom, B. E.; Oldenzel, O. H.; van Leusen, A. M. *Org. Synth.* **1977**, *57*, 102-106.
- ^{xix} Commercial sulfinates are arbitrarily considered *cheap* if the price is less than 100 USD per gram.
- ^{xx} van Leusen, D.; van Leusen, A. M. *Synthetic Uses of Tosylmethyl Isocyanide (TosMIC)*. *Org. React.* (Hoboken, NJ, U. S.) **2001**, *57* (3), 424-425 references included within.
- ^{xxi} Alkyl sulfinates have been used mainly as electrophiles. Selected examples: a) Nath, D.; Fleming, F. F. *Chem. - Eur. J.* **2013**, *19* (6), 2023-2029. b) Rayner, P. J.; Gelardi, G.; O'Brien, P.; Horan, R. A. J.; Blakemore, D. C. *Org. Biomol. Chem.* **2014**, *12* (21), 3499-3512. c) Davis, F. A.; Zhang, Y.; Andemichael, Y.; Fang, T.; Fanelli, D. L.; Zhang, H. *J. Org. Chem.* **1999**, *64* (4), 1403-1406.
- ^{xxii} Tapia-Pineda, A.; Perez-Arrieta, C.; Silva-Cuevas, C.; Paleo, E.; Lujan-Montelongo, J. A. *J. Chem. Educ.* **2016**, *93*. ASAP. DOI: 10.1021/acs.jchemed.6b00102
- ^{xxiii} Methyl p-tolylsulfinate and methyl benzenesulfinate are commercially available or easily prepared from the corresponding thiols (see ref. 6).
- ^{xxiv} Yuste, F.; Hernández Linares, A.; Mastranzo, V. M.; Ortíz, B.; Sánchez-Obregón, R.; Fraile, A.; García Ruano, J. L. *J. Org. Chem.* **2011**, *76* (11), 4635-4644.
- ^{xxv} Coates, R. M.; Pigott, H. D. *Synthesis* **1975**, (5), 319-320.
- ^{xxvi} Rayner, P. J.; Gelardi, G.; O'Brien, P.; Horan, R. A. J.; Blakemore, D. C. On the synthesis of α -amino sulfoxides. *Org. Biomol. Chem.* **2014**, *12* (21), 3499-3512 and references included within.
- ^{xxvii} a) Andersen, K. K. *Tetrahedron Lett.* **1962**, (3), 93-95. b) Andersen, K. K.; Foley, J.; Perkins, R.; Gaffield, W.; Papanikolau, N. *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 5637.
- ^{xxviii} Clayden, J.; Greeves, N.; Warren, S. *Organic Chemistry*, 2nd ed; Oxford University Press: Oxford, U.K., 2012. pp 154-156, 241-243.
- ^{xxix} Claydon, N.; Allan, M.; Hanson, J. R.; Avent, A. G. *Br. mycol. Soc.* **1987**, *88*, 503.
- ^{xxx} Cooney, J. M.; Lauren, D. R. *J. Nat. Prod.* **1999**, *62*, 681.
- ^{xxxi} Daoubi M.; Pinedo-Rivilla, C.; Rubio, M. B.; Hermosa, R.; Monte, E.; Aleu, J.; Collado, I. G. *Tetrahedron* **2009**, *65*, 4834.
- ^{xxxii} Ramírez, E.; Sánchez, M.; Meza-León, R. L.; Quintero, L.; Sartillo-Piscil, F. *Tetrahedron Lett.* **2010**, *51*, 2178.
- ^{xxxiii} Valdivia, V.; Henandez, A.; Rivera, A.; Sartillo, F.; Loukaci, A.; Fourrey, J. L.; Quintero, L. *Tetrahedron Lett.* **2005**, *46*, 6511.
- ^{xxxiv} McMurtrie, J. and Dance, I.; *CrystEngComm*, 2005, *7*, 216–229.

- xxxv Marcus, S. C.; Mark, D.E.; Miral, D.; Joseph, L., *FASEB J.*, **2003**, *17*, 1195.
- xxxvi Mukul, D.; Kishore, B.; Naveen, P. R.; Lalit, M. S., *Biochim Biophys Acta*, **2005**, *209*, 1722.
- xxxvii Butterfield, D. A.; Hensley, K.; Harris, M.; Mattson, M.; Carney, J., *Biochem. Biophys. Res. Commun.* **1994**, *200*, 710.
- xxxviii 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.
- xxxix Butterfield, D. A.; Martin, L.; Carney, J. M.; Hensley, K., *Life Sci.* **1996**, *58*, 217.
- xl Butterfield, D. A., *Chem. Res. Toxicol.* **1997**, *10*, 495.
- xli Mattson, M. P., *Alz. Dis. Rev.* **1997**, *2*, 1.
- liii Fay, D. S.; Fluet, A.; Johnson, C. J.; Link, C. D., *J. Neurochem.* **1998**, *71*, 1616.
- liiii (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.
- liiv (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.
- liiv (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.; Nyssonner, 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.
- livi Galano, A.; Alvarez-Idaboy J. R., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2012**, *14*, 12476.
- liivii Alvarez-Idaboy, J. R.; Galano, A. *J. Phys. Chem. B*, **2012**, *116*, 9316.
- liiviii Halliwell, B.; Gutteridge, J. M. C., in *“Free Radicals in Biology and Medicine”* (Clarendon, Oxford), **1985**
- lix Ames, B. N.; Cathcart, R.; Schwiers E.; Hochstein, P., *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **1981**, *78*, 6858.
- l DeLange, R. J.; Glazer, A. N., *Anal. Biochem.*, **1989**, *177*, 300.
- li Stocker, R.; Yamamoto, Y.; McDonagh, A. F.; Glazer, A. N.; Ames, B. N., *Science*, **1987**, *235*, 1043.
- lii Gutiérrez, J. B., en *“Calidad de vida, alimentos y salud humana: fundamentos científicos”*, Ed. Díaz de Santos, España, **2005**, 285.
- liiii Murch, S. J.; KrishnaRaj, S.; Saxena, P. K., *Plant Cell Reports*, **2000**, *19*, 698.
- liiv Christen, S.; Peterhans, E.; Stocker, R., *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **1990**, *87*, 2506.
- lv Sies, H., *Exp Physiol*, **1997**, *82*, 291.
- livi Hohenberg, P.; Kohn, W. *Phys. Rev.*, **1964**, *136*, B864.
- liivii Kohn, W.; Sham, L. *J. Phys. Rev.*, **1965**, *140*, A1133.
- liiviii Y. Zhao, N. E. Schultz and D. G. Truhlar, *J. Chem. Theory Comput.*, **2006**, *2*, 364.
- lix Galano, A.; Alvarez-Idaboy, J. R., *J. Comput. Chem.*, **2013**, *34*, 2430.
- lx Rahal, A.; Kumar, A.; Singh, V.; Yadav, B.; Tiwari, R.; Chakraborty, S.; Dhama, K. *BioMed Research International* **2014**, 761264.
- lxi DeRosa, M. C.; Crutchley, R. J. *Coordin. Chem. Rev.* **2002**, *233-234*, 351-371.
- lxii Schweitzer, C.; Schmidt, R. *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 1685-1757.
- lxiii Flors, C.; Nonell, S. *Accounts Chem. Res.* **2006**, *39(5)*, 293-300.
- lxiv Elsebai, M. F.; Saleem, M.; Tejesvi, M. V.; Kajula M.; Mattila S.; Mehiri, M.; Turpeinenc A.; Pirttila, A. M. *Nat. Prod. Rep.* **2014**, *31*, 628-645.
- lxv Luque-Ortega, J. R.; Martinez, S.; Saugar, J. M.; Izquierdo, L. R.; Abad, T.; Luis, J. G.; Piñero, J.; Valladares B.; Rivas, L. *Antimicrob. Agents. Chemother.* **2004**, *48(5)*, 1534-1540.
- lxvi Lazzaro, A.; Corominas, M.; Martí, C.; Flors, C.; Izquierdo, L. R.; Grillo, T. A.; Luis J. G.; Nonell, S. *Photochem. Photobiol. Sci.* **2004**, *3*, 706-710.
- lxvii Ishikawa, Y.; Morimoto K.; Iseki, S. *J. Am. Oil Chem. Soc.* **1991**, *68(9)*, 666-668.
- lxviii Shiomi, K.; Matsui, R.; Isozaki, M.; Chiba, H.; Sugai, T.; Yamaguchi, Y.; Masuma, R.; Tomoda, H.; Chiba, T.; Yan, H.; Kitamura, Y.; Sugiura, W.; Omura, S.; Tanaka, H. *J. Antibiot.* **2005**, *58(1)*, 65-68.
- lxix Elsebai, M. F.; Kehraus, S.; Lindequist, U.; Sasse, F.; Shaaban, S.; Gütschow, M.; Josten, M.; Sahle, H.-G.; König, G. M. *Org. Biomol. Chem.* **2011**, *9*, 802-808.
- lxx Perpelescu, M.; Kobayashi, J.; Furuta, M.; Ito, Y.; Izuta, S.; Takemura, M.; Suzuki, M.; Yoshida, S. *Biochemistry* **2002**, *41*, 7610-7616.
- lxxi Gaussian 09, Revision B.01, Frisch, M. J.; et al. Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009.
- lxxii Zhao, Y.; Truhlar, D. G. *Theor. Chem. Account.* **2008**, *120*, 215-241.
- lxxiii Marenich, A. V.; Cramer C. J.; Truhlar, D. G. *J. Phys. Chem. B* **2009**, *113*, 6378-6396.
- lxxiv Eyring, H. *J. Chem. Phys.* **1935**, *3*, 107-115.
- lxxv Evans, M. G.; Polanyi, M. *Trans. Faraday Soc.* **1935**, *31*, 875-894.
- lxxvi Truhlar, D. G.; Hase, W. L.; Hynes, J. T. *J. Phys. Chem.* **1983**, *87*, 2664-2682.
- lxxvii Nelsen, S. F.; Weaver, M. N.; Luo, Y.; Pladziejewicz, J. R.; Ausman, L. K.; Jentzsch, T. L.; O’Konek, J. J. *J. Phys. Chem. A* **2006**, *110*, 11665-11676.



WILEY

