

ESTABILIDAD Y REACTIVIDAD DE PEQUEÑOS AGLOMERADOS ATÓMICOS (AQC). ESTRATEGIAS DE CARACTERIZACIÓN Y APLICACIONES EN CATÁLISIS

Jori Khalil

Ramallo Lopez Jose Martin (Dir.), Requejo Felix Gregorio (Codir.)

Instituto de Investigaciones Fisicoquímicas Teóricas y Aplicadas (INIFTA), Facultad de Ciencias Exactas, UNLP-CONICET.

khaliljori10@gmail.com

PALABRAS CLAVE: Cluster, XAFS, Catálisis.

Se propone el estudio de la estabilidad de pequeños aglomerados atómicos (atomic quantum clusters - AQC) frente a su interacción con diferentes sustratos, especialmente sobre estructuras inertes y compactas como la de los grafenos, y su reactividad frente a diferentes moléculas como oxígeno y monóxido de carbono. Se pretende establecer un marco original de conocimiento sobre la estructura atómica y electrónica de los AQC y sobre su estabilidad y reactividad, mediante un estudio experimental exhaustivo por técnicas avanzadas de caracterización, con el complemento de simulaciones computacionales. Se explorarán las aplicaciones de los AQC para diferentes reacciones de interés en catálisis, como la oxidación de CO o la reacción de "water gas shift".

1) estudio de la interacción con el soporte de AQC de Cu y de Ag:
a) Se estudiarán el efecto de la interacción con el soporte en las características estructurales y electrónicas de AQC de Cu y Ag mediante técnicas de espectroscopía de absorción de rayos X (EXAFS y XANES) y espectroscopía de fotoemisión de electrones (XPS). En una primera etapa se estudiarán AQC de 5 átomos de Cu (Cu₅) y de 5 átomos de Ag (Ag₅). Se utilizarán dos tipos de soportes: i) a base de carbono para minimizar la interacción y ofrecer una superficie compacta que impida la difusión hacia el interior del volumen, como HOPG, grafito, óxido de grafeno (GO) y óxidos de grafeno reducido (rGO) y ii) diferentes tipos óxidos que presentan una interacción más fuerte (CeO₂, TiO₂, Al₂O₃, SiO₂ y sistemas micro y mesoporosos de dichos óxidos) para impedir la movilidad y posterior aglomeración de los AQC.

2) Caracterización de AQC en condiciones controladas de temperatura y fase gaseosa.

a) Estudios in situ de AQC de Cu y Ag soportados en diferentes condiciones de temperatura y presión mediante técnicas de espectroscopía de absorción de rayos X (EXAFS y XANES). Se estudiará la estabilidad y reactividad en presencia O₂, H₂O, CO e H₂ en función de la temperatura.

b) Estudios in situ de AQC de Cu y Ag soportados en condiciones controladas de presión y temperatura mediante XPS a alta presión.

3) Los resultados obtenidos para AQC caracterizados estructural y electrónicamente en las condiciones de los objetivos 1 y 2 serán simulados mediante métodos ab initio y DFT con el propósito de obtener una descripción teórica de dichos sistemas.

a) Se generarán mediante protocolos del tipo DFT las estructuras más estables de AQC de Cu y Ag en diferentes configuraciones: vacío, agua y con interacción con diferente número de moléculas de O₂ y/o H₂O. b) Se simularán con diferentes códigos los espectros de absorción de rayos X (XANES y EXAFS) a partir de los AQC obtenidos en a) para cotejar dichas predicciones con los resultados experimentales.

4) Se evaluarán las propiedades catalíticas de AQC para diferentes reacciones catalíticas:

a) Se estudiará la oxidación de CO a CO₂ por O₂ en fase gaseosa empleando AQC soportados.

b) Reacción de water gas shift para la producción de H₂ por AQC soportados.

OBTENCIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE EMULSIONES BICAPA CON ACEITE DE CHÍA

Julio Luciana Magdalena

Tomás, Mabel (Dir.)

Centro de Investigación y Desarrollo en Criotecnología de Alimentos (CIDCA), Facultad de Ciencias Exactas, UNLP –CONICET-CIC.

luci_julio86@hotmail.com

PALABRAS CLAVE: Aceite de chía, Emulsiones, Ácidos grasos omega-3.

Los ácidos grasos ω -3 están vinculados a numerosos beneficios para la salud cuando son consumidos en niveles adecuados. La chía (*Salvia hispanica* L.) es la fuente vegetal con el mayor contenido en estos ácidos grasos esenciales, siendo predominante en su aceite el ácido α -linolénico (~60% ALA). Sin embargo, el mayor desafío científico-tecnológico asociado al desarrollo de alimentos funcionales a partir de este sustrato está relacionado con la adecuada preservación del alto tenor de ácidos grasos ω -3 PUFAs, debido a su alta susceptibilidad frente al deterioro

oxidativo. En función de estas consideraciones, se estudió la inclusión del aceite de chía en alimentos a través del desarrollo de emulsiones como sistemas de vehiculización de dichos, compuestos bioactivos, evaluando diversos aspectos asociados a su calidad global. Para ello, se obtuvieron y caracterizaron emulsiones con aceite de chía mediante la técnica de deposición electrostática "layer-by-layer" (LBL), usando una fracción enriquecida con fosfatidilcolina de girasol (PCF), obtenida mediante el proceso de fraccionamiento con etanol, como agente emulsificante. Se

prepararon emulsiones O/W mono (PCF) y bicapa (PCF + quitosano) homogeneizando aceite de chia 5% (p/p) con una solución acuosa al 95% (p/p) y se almacenaron ~ 1 mes a $4,0 \pm 0,5$ °C. Las emulsiones se caracterizaron mediante microscopía confocal, potencial Z, viscosidad aparente, estabilidad global mediante perfiles de Quickscan, distribución del tamaño de partícula, diámetro medio (D [3,2]) y valor de peróxido (PV). La carga de inversión de -36 a + 54 mV se observó con la adición de quitosano. La distribución del tamaño de partícula fue monomodal para las dos capas, mientras que las emulsiones de una sola capa presentaron un hombro muy pequeño. D [3,2] fue de 0,24 y 0,33 μm para emulsiones

mono y bicapa, respectivamente. La emulsión convencional (monocapa) comenzó a presentar desestabilización por cremado después de 2 semanas, mientras que la bicapa permaneció estable durante el período de almacenamiento estudiado. En términos de estabilidad oxidativa, los sistemas bicapa fueron más estables que aquellos obtenidos a partir de PCF solo. Los resultados sugieren que los sistemas bicapa (PCF-quitosano) obtenidos a partir de la técnica de deposición electrostática LBL constituye una buena alternativa para proteger y vehicular el aceite de chia en desarrollo de alimentos funcionales.

DESARROLLO DE NUEVAS METODOLOGÍAS DE SÍNTESIS DE -O-N-GLICÓSIDOS Lafuente Leticia

Bravo Rodolfo (Dir.), Ponzinibbio Agustín (Codir.)

Centro de Estudios de Compuestos Orgánicos (CEDECOR), Facultad de Ciencias Exactas, UNLP.

leti.lafuente@gmail.com

PALABRAS CLAVE: -O-N-glicósidos, Bases de Schiff, Síntesis Orgánica.

Diferentes glicósidos naturales y sus miméticos pueden ser empleados como agentes terapéuticos. En nuestro laboratorio hemos estudiado la síntesis de derivados de hidratos de carbono a partir de endo y exo glicales [1]. Recientemente iniciamos investigaciones relacionadas con la síntesis y reactividad de diferentes glicales [2]. En este trabajo presentamos uno de los objetivos alcanzados en esta temática, la construcción de -O-N- glicósidos mediante la reacción de glicales con N-hidroxisuccinimida o N-hidroxi-ftalimida y su posterior reacción con bases y nucleófilos.

El enlace -O-N- es un componente estructural de antibióticos, tal como la esperamicina o la calicheamicina. El rol del enlace interglicosídico $\alpha\text{-O-N-}$ es muy importante en el enlace de estos antibióticos a secuencias específicas del ADN. Por lo tanto, la funcionalización de este enlace es muy importante en la síntesis de compuestos glicoconjugados. En primer lugar, se ensayaron las reacciones de glicosilación de la N-hidroxisuccinimida o N-hidroxi-ftalimida con tri-O-acetil glicales derivados de la D-glucosa y de la D-galactosa. De acuerdo al catalizador empleado se obtuvieron diferentes productos. Empleando ácidos de Lewis como catalizadores se obtuvieron los productos de reordenamiento de Ferrier y utilizando hidrobromuro de trifetilfosfina como catalizador se obtuvieron los productos de adiciones simples: los 2-deoxiglicósidos.

La naturaleza de los O-glicósidos obtenidos nos permitió estudiar su reactividad frente a diferentes reacciones:

- 1) la apertura del anillo succinimídico utilizando diferentes nucleófilos, como aminas o sulfonamidas;
- 2) la apertura del anillo succinimídico con metóxido de sodio, seguido por la hidrólisis del ester, obteniendo el ácido correspondiente;
- 3) la hidracinólisis, llevada a cabo con hidracina hidratada y la consecutiva reacción de condensación con aldehídos heterocíclicos como el furfural y 2-tiofencarbaldehído, obteniendo nuevas bases de Schiff. Los nuevos compuestos se obtuvieron con buen rendimiento y alta selectividad y todos fueron analizados por espectroscopía de resonancia magnética nuclear ^1H , ^{13}C , gHSQC y COSY. Algunos de los productos de condensación con aldehídos heterociclos pudieron ser cristalizados y analizados por difracción de rayos X.

REFERENCIAS

- [1] Díaz, G.; Ponzinibbio, A.; Bravo R.D. *Carbohydr. Res.* 393, **2014**, 23-25.
[2] Geiger, J.; Reddy, B. G.; Winterfeld, G. A.; Weber, R.; Przybylski, M.; Schmidt, R. R. *J. Org. Chem.* 72, **2007**, 4367-4377.

