



XXII
CAFOI

VIRTUAL

**Congreso Argentino de Fisicoquímica y
Química Inorgánica - La Plata 2021**



UNIVERSIDAD
NACIONAL
DE LA PLATA



XXII CONGRESO ARGENTINO DE FÍSICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

AVANCES SOBRE LA FOTOQUÍMICA DE LOS FENAMATOS

Gutiérrez Eduardo L.^{1,2*}, Miskoski Sandra³, Massad Walter³, Montaña Paulina¹, Ferrari Gabriela¹

¹ INQUISAL–CONICET, San Luis, Argentina – Área de Química Física, Facultad de Química, Bioquímica y Farmacia, Universidad Nacional de San Luis, Chacabuco y Pedernera 5700, San Luis, Argentina.

² Área de Química Orgánica, FQByF, UNSL, Chacabuco y Pedernera 5700, San Luis, Argentina.

³ Instituto para el Desarrollo Agroindustrial y de la Salud (IDAS). CONICET – UNRC. Dpto. de Química – CCEF-QyN - Universidad Nacional de Río Cuarto, 5800, Río Cuarto, Argentina

* egutierrez@unsl.edu.ar

Introducción: los fenamatos (Fs), antiinflamatorios no esteroides (AINEs) derivados del ácido antranílico, utilizados en medicina humana y veterinaria, y postulados como neuroprotectores en modelos de roedores¹, han sido clasificados como *nuevos contaminantes emergentes* por su presencia en cuerpos de aguas superficiales en distintas ciudades del mundo². El estudio de las interacciones de los Fs con especies reactivas de oxígeno (EROs) generadas por fotosensibilización permitirá (1) evaluar el potencial rol de los Fs como antioxidantes en situaciones de estrés oxidativo³, (2) conocer sus posibles transformaciones en ambientes naturales acuáticos bajo irradiación natural², y (3) diseñar alternativas para su degradación y eliminación de aguas residuales mediante procesos fotosensibilizados⁴.

Resultados: hemos determinado las constantes bimoleculares de desactivación total (k_t) y reactiva (k_r) de oxígeno molecular singlete ($O_2(^1\Delta_g)$, generado utilizando Rosa de Bengala como sensibilizador) por Fs (**Tabla 1**). Asimismo, hemos avanzado sobre el estudio del sistema fotosensibilizado Fs/riboflavina (RF), estimando las constantes bimoleculares de desactivación (3k_q) del estado $^3RF^*$ por Fs (**Tabla 1**). Las aminas aromáticas son conocidos desactivadores de los estados $^1RF^*$ y $^3RF^*$ por transferencia electrónica (eT)⁵⁻⁶. En este sentido, los datos estimados a partir de la ecuación de Rehm-Weller⁵⁻⁶ muestran que la eT sería termodinámicamente favorable ($\Delta G^\circ_{eT} < 0$) para los Fs actuando como donores y RF como aceptor de electrones.

Tabla 1. Constantes cinéticas bimoleculares de los procesos fotosensibilizados

Fenamatos	$k_r / L \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$	$k_t / L \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$	k_r/k_t	$^1k_q / L \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$	$^3k_{q,ap} / L \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$
Ác. fenámico (FEN)	$1,97 \times 10^7$	$3,03 \times 10^7$	0,65	No detectada	$1,97 \times 10^{10}$
Ác. flufenámico (FLUF)	$1,67 \times 10^7$	$1,84 \times 10^7$	0,91	No detectada	$1,83 \times 10^{10}$
Ác. mefenámico (MEF)	$2,59 \times 10^7$	$9,37 \times 10^7$	0,28	No detectada	$0,86 \times 10^{10}$
Ác. tolfenámico (TOLF)	$1,48 \times 10^7$	$3,22 \times 10^7$	0,46	No detectada	$1,36 \times 10^{10}$

Conclusiones: la contribución de mecanismos de desactivación reactiva de $O_2(^1\Delta_g)$ por Fs puede ser evaluada en función del cociente k_r/k_t . MEF presenta el menor de estos cocientes, por lo cual sería en principio el más eficiente en un potencial rol como antioxidante frente a $O_2(^1\Delta_g)$, ya que el proceso de desactivación sería predominantemente físico. Por el contrario, FLUF, FEN y TOLF presentan mayores contribuciones reactivas, y serían más susceptibles de ser oxidados por $O_2(^1\Delta_g)$, lo cual representaría una alternativa para su degradación fotosensibilizada en procesos de remediación de aguas residuales. Las 3k_q estimadas se encuentran próximas al control difusional, indicando una desactivación muy eficiente de $^3RF^*$ por fenamatos. La eT podría ser la vía de desactivación de $^3RF^*$ por Fs como lo muestran los cálculos termodinámicos teóricos preliminares.

Referencias 1) Daniels, M. J. D., *Nat. Commun.* **2016**, 7, 12504. 2) Davis, C. A. *Environ. Sci.: Processes Impacts.* **2017**, 19, 656-665. 3) Dumont, M. *Free Radic. Biol. Med.* **2011**, 51(5), 1014-1026. 4) Koumaki, E. *Chemosphere.* **2015**, 138, 675-681. 5) Porcal, G. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2003**, 5, 4123-4128. 6) Martínez-Haya, R. *EurJOC.* **2017**, 2164-2169.

Fernández	Mariela	258, 616
Fernandez	Mauricio	368
Fernández	Ricardo	352, 392, 472
Fernández	Wanda	381
Fernández Albanesi	Luisa	120
Fernández Lorenzo	Mónica	563, 581
Ferrari	Gabriela	222, 228
Ferraris	Ma. Del Pilar	166
Ferreira	Larissa	190
Ferrer	Evelina	61, 64, 80, 83, 494
Ferreyra	Joaquin	34
Ferreyra	Nancy	147, 189, 197, 198
Ferullo	Ricardo	523
Fidelio	Gerardo	346
Fierro	Anabella	87
Filippin	Francisco	385
Finelli	Zunilda	71, 322
Fioravanti	Federico	108, 163, 164
Fiorini	Guillermo	152, 165
Flamini	Daniel	391, 406
Flexer	Victoria	81, 141, 402, 409
Foi	Ana	77
Fonrouge	Sergio	479
Fonseca	José	225
Fonticelli	Mariano	33, 195, 196, 273
Fornero	Esteban	283, 296, 348
Fornés	Magalí	73
Franca	Carlos	65
Franceschini	Esteban	329, 354, 365, 366, 384, 412, 489
Franchetti	Ma. Claudina	166
Franco	Vanina	146
Frechero	Marisa	564, 603, 630, 637
Frias	María	28, 49
Friedrich	Malena	382
Frontodona	Xavier	60
Fuchs	Vanesa	597
Fuente	Silvia	470, 480, 523
Fuentes	Rodolfo	612
Fuentes	Silvina	385
Funes	Alejandro	78
Funes	Camila	474, 475
Fungo	Fernando	332, 333, 393
Fungo	Florencia	369
Gadea	Esteban	116, 436
Galante	Micaela	556