



# II SIMPOSIO ANNUAL DE QUÍMICA AVANZADA EN LA UCM

2016 / 2017

UCM 2017  
**II** Simposio Anual en  
**Q**uímica Avanzada



Lunes 18/09/2017		Martes 19/09/2017		Jueves 21/09/2017	
Química y Seguridad (I)		La Química en Farmacología y Biotecnología		Frontera en la Ciencia de Materiales	
10:30-11:00	Presentación. José María Gonzalez Calbet	10:00-10:15 ID 08-17	Desarrollo de un Nanobiosensor basado en Nanomáquinas Au-CD-MSN para la Determinación Cuantitativa de Saccharomyces Cerevisiae. <i>Sandra Jimenez Falcao</i>	10:00-10:15 ID 20-17	Multication metal-organic frameworks with atomic and mesoscopic arrangement <i>C. Castilla-Blas</i>
		10:15-10:30 ID 09-17	Solubilization of ceramide-R in water: a promising route on the preparation of cosmetic formulations <i>Laura Fernández-Peña</i>	10:15-10:30 ID 21-17	Síntesis, caracterización y propiedades optoelectrónicas de óxidos de la serie homóloga $Zn_nIn_{2-n}O_{4+3}$ <i>Javier Garcia Fernandez</i>
		10:30-10:45 ID 10-17	Liposomas como plantilla para cápsulas poliméricas <i>Ana Mateos-Maroto</i>	10:30-10:45 ID 22-17	Nuevos miembros de la serie homóloga de Ruddlesden-Popper basados en Co/Fe como cátodos para IT-SOFC <i>Pilar Padilla</i>
		10:45-11:00 ID 11-17	Unión de fármacos de platino a grupos S- y N-dadores en péptidos. Estudio de la reactividad y la estabilidad <i>Gema Artiaga</i>	10:45-11:00 ID 23-17	Oxidación electroquímica de Cupratos Superconductores <i>Irene Herrero Anzorregui</i>
11:00-11:15 ID 01-17	Inmunosensor electroquímico basado en nanomaterial híbrido de óxido de grafeno reducido y nanopartículas de oro para brettanomyces bruxellensis <i>B. Borisova</i>	11:00-11:15 ID 12-17	Calibración de muestras radiactivas líquidas de $^{210}Pb$ <i>A. I. Sanchez-Cabezudo</i>	11:00-11:15 ID 24-17	Caracterización del gel C-S-H mediante el estudio de las relaciones Ca/Si teórica y experimental <i>M. Martín-Garrido</i>
11:15-11:30 ID 02-17	La desclasificación. Un proceso para la valorización de emplazamientos de antiguas instalaciones radiactivas <i>Ana Mª Vico</i>	11:15-11:30 ID 13-17	A novel calibration strategy for la-ICPMS imaging: Application to metal bioaccumulation studies in zebra fish larvae <i>M. N Fernández-Muñiz</i>	11:15-11:30 ID 25-17	Síntesis y caracterización de materiales de Oxidación de Silicio derivados de polímeros precerámicos <i>Laura Pascual Pascual.</i>
11:30-12:00	<b>Coffee break</b>	11:30-12:00	<b>Coffee break</b>	11:30-12:00	<b>Coffee break</b>
Química y Seguridad (II)		Química y Salud		Actualidad en Química Física	
12:00-12:15 ID 03 -17	Protocolo para la evaluación de dosis de pasajeros, operadores y público en escáneres aeroportuarios <i>M. A. Benavente</i>	12:00-12:15 ID 14-17	Desarrollo de inmunosensores electroquímicos para determinación de biomarcadores de obesidad <i>Gonzalo Martínez-García</i>	12:00-12:15 ID 26-17	Revealing the Pressure of Chemical Entities <i>Alvaro Labato</i>
12:15-12:30 ID 04-7	Analysis of alternaria mycotoxins in foodstuff by molecularly imprinted solid-phase extraction and UPLC-MS/MS <i>A. Rico-Yuste</i>	12:15-12:30 ID 15-17	Monitorización de biomarcadores de envejecimiento en muestras clínicas con inmunosensores electroquímicos <i>Esther Sánchez-Tirado</i>	12:15-12:30 ID 27-17	Solids at extreme pressure conditions <i>Adrián Andrada-Chacón</i>
12:30-12:45 ID 05-17	Nuevas plataformas de biosensado electroanalítico fiable para seguridad alimentaria <i>Victor Ruiz-Valdepeñas Montiel</i>	12:30-12:45 ID 16-17	Fluorescence polarization immunoassay for detection of free Mycophenolic Acid in human serum and plasma <i>B. Glahn-Martinez</i>	12:30-12:45 ID 28-17	La espectroscopia Raman: una "aliada" de las ciencias de la tierra y el patrimonio cultural <i>Ana Isabel Casado</i>
12:45-13:00 ID 06-17	Flame atomic absorption spectrometry for direct ZnONPS analysis in water and fruit juice. effect of food matrix in ZnONPS stability and bioaccessibility <i>Beatriz Gomez-Gomez</i>	12:45-13:00 ID 17-17	Nanopartículas de Azul de Prusia y sus análogos estructurales como Nanoenzimas con actividad peroxidasa <i>Rebeca Magnolia Torrente-Rodriguez</i>	12:45-13:00 ID 29-17	Femtosecond predissociation dynamics of ethyl iodide from the origin of the B band <i>M. L. Murillo-Sánchez</i>
13:00-13:15 ID 07-17	Ensayos preliminares de limpieza de agentes químicos de guerra (CWA) en la atmósfera mediante el uso del sistema counterfog <i>J. A. Dominguez</i>	13:00-13:15 ID 18-17	Modified-Mesoporous Silica Nanoparticles: Applications in biomedicine <i>Sandra Montalvo Quirós</i>	13:00-13:15 ID 30-17	Slice imaging of the UV photodissociation of CH <sub>2</sub> BrCl from the maximum of the first absorption band <i>D. V. Chicharro</i>
		13:15-13:30 ID 19-17	Aplicaciones bioanalíticas para la identificación de mecanismos involucrados en el síndrome progerico de Hutchinson-Gilford <i>Pablo Cabezas-Sanchez</i>		



**SESION 1:**  
**QUÍMICA Y SEGURIDAD**



## INMUNOSENSOR ELECTROQUÍMICO BASADO EN NANOMATERIAL HÍBRIDO DE ÓXIDO DE GRAFENO REDUCIDO Y NANOPARTÍCULAS DE ORO PARA *BRETTANOMYCES BRUXELLENSIS*

B. Borisova<sup>1\*</sup>, M. L. Villalonga<sup>2</sup>, M. Arévalo-Villena<sup>3</sup>, A. Boujakhrou<sup>1</sup>, A. Sánchez<sup>1</sup>, C. Parrado<sup>1</sup>, J. M. Pingarrón<sup>1</sup>, A. Briones-Pérez<sup>1</sup>, R. Villalonga<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Departamento de Química Analítica, Facultad de CC. Químicas, Universidad Complutense de Madrid, Av. Complutense s/n, 28040, Madrid

<sup>2</sup>Centro de Tecnología Enzimática, Universidad de Matanzas, 44740, Matanzas (Cuba)

<sup>3</sup>Instituto Regional de Investigación Científica Aplicada (IRICA), Universidad de Castilla-La Mancha, Av. Camilo José Cela S/N, 13071 Ciudad Real

bpetrova@ucm.es

Una de las bebidas más consumidas y apreciadas en el mundo es el vino tinto, debido a sus agradables propiedades sensoriales, valores nutricionales y el efecto positivo en la salud. Como contrapunto, hay que tener en cuenta que una de las principales fuentes de deterioro de esta bebida es la levadura *Brettanomyces bruxellensis*, ya que además de ser capaz de sobrevivir en estas muestras incluso hasta después de la fermentación, e incluso a muy bajas concentraciones genera compuestos etilfenólicos, que alteran los aromas de una forma muy negativa.<sup>[1]</sup>

Por este motivo, resulta muy interesante poder diseñar un sensor capaz de detectar de forma precisa la presencia de esta levadura en las muestras de vino. Esta detección habitualmente se ha basado en la determinación a través de la cuantificación de compuestos fenólicos volátiles, asociados a los procesos de degradación de la levadura.

En este trabajo se ha desarrollado un inmunosensor amperométrico para la detección de la levadura *B. bruxellensis*. La interfase sensora fue preparada mediante recubrimiento de electrodos serigrafados con el derivado preparado previamente de óxido de grafeno reducido y nanopartículas de oro. Este oro sirve de soporte para enriquecer el nanohíbrido de grupos funcionales carboxilatos, los cuales actuarán como puntos de anclaje para el anticuerpo selectivo a la levadura de interés.

El biosensor desarrollado permite la determinación amperométrica de la *B. bruxellensis* En medios tamponados con un límite de detección de 8 CFU/mL y de 56 CFU/mL en muestras de vino. Este inmuosensor obtuvo un amplio intervalo lineal (10 CFU/mL -10<sup>6</sup> CFU/mL), así como una elevada sensibilidad, reproducibilidad y estabilidad de almacenamiento.<sup>[3]</sup>

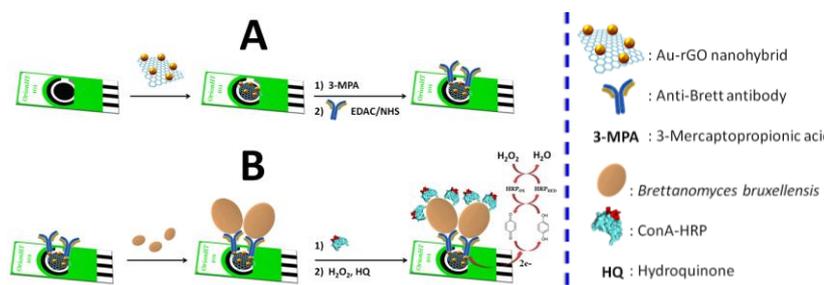


Figura 1. Desarrollo esquemático de las etapas que participan en el ensamblaje (A) y el funcionamiento (B)

### Referencias:

- [1] D. Wedral, R. Shewfelt, J. Frank, LWT Food Sci Technol. 43 (2010) 1474; V. Loureiro, M. Malfeito-Ferreira, Int J Food Microbiol. 86 (2003) 23
- [2] N. Vanbeneden, F. Delvaux, F. R. Delvaux, J Chromatogr A 1136 (2006) 237; V. Serpaggi, F. Remize, G. Recorbet, E. Gaudot-Dumas, A. Sequeira-Le Grand H. Alexandre. Food Microbiol. 30 (2012) 438; M. Chandra, I Madeira, A. R. Coutinho, H. Albergaria, M. Malfeito-Ferreira. Eur Food Res Technol. 242 (2016) 487.
- [3] B. Borisova, M. L. Villalonga, M. Arévalo-Villena, A. Boujakhrou, A. Sánchez, C. Parrado, J. M. Pingarrón, A. Briones-Pérez, R. Villalonga, Anal. Bioanal. Chem. En prensa (DOI: 10.1007/s00216-017-0505-5)

## LA DESCLASIFICACIÓN. UN PROCESO PARA LA VALORIZACIÓN DE EMPLAZAMIENTOS DE ANTIGUAS INSTALACIONES RADIATIVAS

Ana M<sup>a</sup> Vico<sup>1,2</sup>, Carmen Nogueras<sup>1</sup>, Alicia Alvarez<sup>1</sup>, Javier Quiñones<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> Servicio de Protección Radiológica del Centro de Investigaciones Energéticas, Medioambientales y Tecnológicas, CIEMAT, Avenida Complutense nº40, 28040, Madrid

<sup>2</sup> Departamento de Ciencias de los Materiales, Facultad de Químicas de la Universidad Complutense de Madrid, Avenida Complutense s/n, 28040, Madrid

anamaria.vico@ciemat.es ; anavico@ucm.es

Uno de los problemas que se plantean en los centros de investigación, universidades, hospitales, industrias, etc., es que al final de la vida útil de una instalación radiactiva es necesario reutilizar el emplazamiento para otra actividad útil. Esto exigirá la realización de actividades de desmantelamiento y desclasificación. La reutilización de estas dependencias o la gestión convencional de los escombros de demolición exige realizar un proceso denominado desclasificación. Estos procesos permiten demostrar que la actividad residual en las estructuras de estos edificios cumple con los criterios radiológicos establecidos por el regulador en términos de dosis al individuo crítico lo que supone un 1% de la dosis recibida por miembros del público.

El proceso de desclasificación exige medidas de contaminación superficial que aseguren que la contaminación residual es prácticamente inexistente y que se encuentra por debajo de los denominados niveles de desclasificación (ND) expresados en Bq·cm<sup>-2</sup>.

Los contaminantes de estas instalaciones son radionucleidos naturales que forman parte a su vez del contenido de los materiales de construcción. Para distinguir entre el contenido propio del material y el debido a las antiguas prácticas, es necesario realizar medidas en otros edificios sin contaminación radiactiva construidos en la misma época y con materiales similares. En esas áreas denominadas áreas de referencia del fondo (ARFs) [1].

En el trabajo se presentan la desclasificación realizada en el CIEMAT de una instalación radiactiva del ciclo combustible nuclear, los resultados obtenidos en las medidas radiológicas en las ARF y su aplicación al proceso de desclasificación de acuerdo con la metodología MARSSIM [1]. Se describen los sistemas de medida utilizados y la interpretación de resultados en cuanto a la comparación entre superficies impactadas y ARFs.

### Referencias:

[1] *Multi-Agency Radiation Survey and Site Investigation Manual, MARSSIM, 2011.*

## PROTOCOLO PARA LA EVALUACIÓN DE DOSIS DE PASAJEROS, OPERADORES Y PÚBLICO EN ESCÁNERES AEROPORTUARIOS

M A. Benavente<sup>1,2</sup>, P. Pérez-Cejuela<sup>2</sup>, A. Álvarez<sup>2</sup>, J. Quiñones<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Dpto. de Ciencias de los Materiales e Ingeniería Metalúrgica, Facultad de Ciencias Químicas, Ciudad Universitaria, 28040 Madrid

<sup>2</sup>Subdirección General de Seguridad y Mejora de las Instalaciones, Centro de Investigaciones Energéticas, Tecnológicas y Medioambientales, Avda. Complutense, 40, 28040 Madrid

mariaangeles.benavente@ciemat.es , mabena01@ucm.es

En la actualidad pocos sectores de la actividad económica necesitan de la seguridad tanto como el transporte aéreo de pasajeros y mercancías. Su vulnerabilidad es una amenaza a la que se debe responder de manera ineludible. Para impedir que se cometan actos de interferencia ilícita, deben combinarse con eficacia todos los factores que intervienen en ella, incluidos los sistemas de seguridad física tales como, los escáneres personales no intrusivos de alta resolución basados en tecnología de transmisión de rayos X e infrasonidos.

Sin embargo, su utilización futura estará condicionada por la reglamentación aplicable y dentro de un proceso de justificación que debe estar protocolizado por cada estado miembro. De ahí la importancia de la evaluación de las dosis personales que recibirían los pasajeros, operadores y público en espera, tarea principal del objeto de este estudio.

Previo a la evaluación de dosis, se deben seleccionar los detectores más adecuados para la estimación de  $H_p(10)$  y de  $H^*(10)$ . Para ello, se ha realizado un análisis de sensibilidad de distintos detectores (centelleo plástico, ionización gaseosa y semiconductores), verificándose su linealidad, reproducibilidad y respuesta en función de la tensión de operación aplicada, así como, su dependencia de la eficiencia con respecto a la energía de rayos X en el intervalo correspondiente.

Se han empleado, varios generadores de rayos X pertenecientes a distintas instalaciones del CIEMAT en diferentes condiciones de potencia e intensidad.

Como resultado se ha conseguido: la selección de los equipos de medida óptimos para la cuantificación de la dosis, se ha demostrado su versatilidad y capacidad de medida, y además, se ha diseñado el protocolo para llevar a cabo dicha evaluación.

En la figura 1 se representa la respuesta relativa frente a la energía de uno de los equipos estudiados.

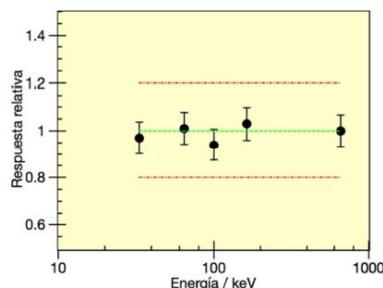


Figura 1

### Referencias

[1] International Standard Organization, *X and gamma reference radiation for calibration dosimeters and doseratemeters and for determining their response as a function of photon energy*, ISO 4037 – 4:2004

## ANALYSIS OF ALTERNARIA MYCOTOXINS IN FOODSTUFF BY MOLECULARLY IMPRINTED SOLID-PHASE EXTRACTION AND UPLC-MS/MS

A. Rico-Yuste<sup>1\*</sup>, R.A.G. Abou-Hany<sup>2</sup>, J. Walravens<sup>4</sup>, J.L. Urraca<sup>1,3</sup>, A.B. Delcalzo<sup>2</sup>, M. Rychlik<sup>5</sup>, S. De Saeger<sup>4</sup>, G. Orellana<sup>2</sup>, M.C. Moreno-Bondi

<sup>1</sup>Dpt. Analytical Chemistry, Faculty of Chemistry, Complutense University, ES-28040 Madrid, Spain

<sup>2</sup>Dpt. Organic Chemistry, Faculty of Chemistry, Complutense University, ES-28040 Madrid, Spain

<sup>3</sup>CEI Campus Moncloa, UCM-UPM, Avenida Complutense, s/n, ES-28040 Madrid, Spain

<sup>4</sup>Ghent University, Department of Bioanalysis, Laboratory of Food Analysis, Ottergemsesteenweg 460, BE-9000 Ghent, Belgium

<sup>5</sup>Technische Universität München, Chair of Analytical Food Chemistry, Alte Akademie 10, DE-85354 Freising, Germany

alberto.rico.yuste@ucm.es

Alternariol (AOH) and alternariol monomethyl ether (AME) are the most representative mycotoxins produced by a number of species of the *Alternaria* fungal genus, especially *Alternaria alternata*, which are among the main microorganisms responsible for pre- and post-harvest damage to a wide variety of agricultural products.<sup>1</sup> Information on the toxicology and natural occurrence of AOH or AME in food is still scarce; however, both mycotoxins have been detected in marketed products at concentrations in the 1–1,000 µg Kg<sup>-1</sup> range.<sup>2</sup> At present, no formal regulations, or limits, for any of the *Alternaria* toxins have been set in the EU, or any other country. Current methods for the analysis of these mycotoxins are based on liquid chromatography, coupled to different detectors (MS, FLD, UV-VIS), after a clean-up step by solid phase extraction due to sample complexity. We reported recently the preparation of AOH and AME surrogates and their application to the synthesis of molecularly imprinted polymers (MIPs) selective to these mycotoxins.<sup>3</sup>

This communication will discuss the development of a MISPE-HPLC-MS/MS method for the determination of AOH and AME in tomato juice and sesame oil. The performance of two MIPs, with different functional monomer composition (4-vinylpyridine (VIPY) or *N*-(2-aminoethyl) methacrylamide), as solid phase extraction sorbents for this application will be discussed. The polymer prepared using a combination of VIPY as functional monomer and ethylene glycol dimethacrylate (EDMA) as cross-linker showed the maximum capacity for both mycotoxins in the selected food samples. The MISPE-HPLC-MS/MS method has been validated, for the analysis of AOH and AME in tomato juice and sesame oil, according to the criteria specified in the European Commission Decision 2002/657/EC, in terms of specificity, linearity, accuracy, precision in terms of repeatability and within laboratory reproducibility and the sensitivity of the method calculating both the decision limit (CC<sub>α</sub>) and the detection capability (CC<sub>β</sub>). The novel MIPs have shown to be an excellent alternative to commercially available SPE sorbents usually applied to this end.

### Acknowledgements.

Work funded by MINECO (CTQ2012-37573-C02 and CTQ2015-69278-C2). A. Rico-Yuste and R.A.G. Abou-Hany thanks MINECO for a doctoral grant (FPI). J.L. Urraca thanks CEI-Moncloa for a contract.

### Referencias:

[1] R. Barkai-Golan, N. Paster, *Mycotoxins in fruits and vegetables*, Academic Press-Elsevier, San Diego, 2008

[2] V. Ostry, *World Mycotoxin J*, 1 (2008) 175-188.

[3] R. A. G. Abou-Hany, J. L. Urraca, A. B. Delcalzo, L. Gómez-Arribas, M.C. Moreno-Bondi, G. Orellana, *J. Chromatogr. A*, 1425 (2015) 231–239.

## NUEVAS PLATAFORMAS DE BIOSENSADO ELECTROANALÍTICO FIABLE PARA SEGURIDAD ALIMENTARIA

Víctor Ruiz-Valdepeñas Montiel<sup>1\*</sup>, A. Julio Reviejo<sup>1</sup>, Rosario Linacero<sup>2</sup>, Francisco J. Gallego<sup>2</sup>  
Susana Campuzano<sup>1</sup>, José M. Pingarrón<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Departamento de Química Analítica, Facultad de Ciencias Químicas, <sup>2</sup>Departamento de Genética, Facultad de Ciencias Biológicas, Universidad Complutense de Madrid, Av. Complutense s/n, 28040, Madrid.

vrvmontiel@estumail.ucm.es

Cada día el término seguridad alimentaria adquiere mayor importancia en nuestra sociedad, resultando imprescindible asegurar el acceso a alimentos suficientes, inocuos y nutritivos que satisfagan las necesidades energéticas y preferencias alimentarias y económicas de la población. En el campo de la seguridad alimentaria y con el fin de contribuir a la máxima satisfacción y protección del consumidor cobran especial importancia el control de alérgenos y la detección de adulteraciones en alimentos.

La alergia alimentaria se ha convertido en uno de los principales problemas de salud en la actualidad, no existiendo, a día de hoy, un tratamiento eficaz para dicha enfermedad, salvo la eliminación de los alérgenos de la dieta. El fraude alimentario, además de suponer la pérdida de confianza del consumidor, también puede considerarse un problema de salud pública en el caso de involucrar sustancias, alimentos tóxicos o alérgenos sin declarar. Un ejemplo claro de este tipo de fraude alimentario es el famoso escándalo de las hamburguesas que contenían carne de caballo, que estalló en las Islas Británicas, extendiéndose por toda Europa hasta nuestras fronteras.

Debido a la demanda existente de metodologías analíticas para la detección o determinación de alérgenos y fraudes alimentarios, en este trabajo y como alternativa a las metodologías convencionales, se ha desarrollado distintas plataformas biosensoras electroanalíticas para la determinación sensible, selectiva y rápida de biomarcadores de diferente nivel molecular relacionado con la presencia de alérgenos y adulteraciones alimentarias; basadas en el uso y acoplamiento apropiado de partículas micromagnéticas funcionalizadas con nuevos receptores, formatos originales de bioensayo, estrategias novedosas de amplificación del analito y transductores individuales o duales electroquímicos desechables. En particular, se discutirán los aspectos más relevantes de inmunosensores amperométricos para la determinación individual<sup>[1-4, 6]</sup> o múltiple<sup>[5]</sup> de los principales alérgenos proteicos de la leche ( $\beta$ -lactoglobulina<sup>[1]</sup> y  $\alpha$ -lactalbumina<sup>[2]</sup>), el cacahuete (Ara h 1<sup>[3]</sup> y Ara h 2<sup>[4]</sup>) y plataformas genosensoras para la determinación de avellana y de carne de caballo a través de fragmentos de ADN característicos del gen *Cor a 9*<sup>[6]</sup> o de la región D-loop del ADN mitocondrial de caballo.

Las metodologías desarrolladas pueden extenderse fácilmente a la determinación de otros alérgenos o adulterantes de relevancia, demostrado su aplicabilidad en el análisis de marcadores proteicos y genéticos directamente en muestras complejas (extractos proteicos o genéticos alimentarios, saliva, amplicones o lisados mitocondriales) proporcionando resultados comparables a los de otras metodologías de uso común frente a las que demuestran ser ventajosas en términos de simplicidad, tiempo y coste de ensayo. Estas atractivas características les hacen herramientas analíticas fiables y prometedoras para asegurar la calidad e inocuidad de los alimentos y la protección del consumidor.

### Referencias:

[1] Ruiz-Valdepeñas Montiel, V., Campuzano, S., Conzuelo, F., Torrente-Rodríguez, R.M., Gamella, M., Reviejo, A.J. and Pingarrón, J.M. *Talanta* 131, 156-162 (2015). [2] Ruiz-Valdepeñas Montiel, V., Campuzano, S., Torrente-Rodríguez, R.M., Reviejo, A.J., Pingarrón, J.M. *Food Chem.* 213, 595-601 (2016). [3] Ruiz-Valdepeñas Montiel, V., Campuzano, S., Pellicanò, A., Torrente-Rodríguez, R.M., Reviejo, A.J., Cosio, M.S. and Pingarrón, J.M. *Anal. Chim. Acta* 880, 52-59 (2015). [4] Ruiz-Valdepeñas Montiel, V., Pellicanò, A., Campuzano, S., Torrente-Rodríguez, R.M., Reviejo, A.J., Cosio, M.S. and J.M. Pingarrón. *Sensors Actuat. B Chem.* 236, 825-833 (2016). [5] Ruiz-Valdepeñas Montiel, V., Torrente-Rodríguez, R.M., Campuzano, S., Pellicanò, A., Reviejo, Á.J., Cosio, M.S. and Pingarrón, J.M. *Chemosensors* 2016, 4(3), 11.

## FLAME ATOMIC ABSORPTION SPECTROMETRY FOR DIRECT ZnONPS ANALYSIS IN WATER AND FRUIT JUICE. EFFECT OF FOOD MATRIX IN ZnONPS STABILITY AND BIOACCESSIBILITY

*Beatriz Gómez-Gómez\*, M.Teresa Pérez-Corona and Yolanda Madrid Albarrán.*

*Dpt. Analytical Chemistry, Faculty of Chemistry, Complutense University of Madrid,  
Avda. Complutense s/n, 28040, Madrid.*

beatrgom@ucm.es

Nowadays nanotechnology has a great impact in many industrial and technological sectors. For example in the food industry, the development of more efficient food packaging materials is being considered through the use of nanoparticles.<sup>1</sup> In particular, ZnO nanoparticles (ZnONPs) are widely studied during the last years for their employment in food packaging due to their exceptional antimicrobial properties.<sup>2</sup> However, the application of nanoparticle in the food industry may lead with their migration into the comestible products causing potential toxicity through oral ingestion. Although there are several studies in the literature concerning the impact of ZnONPs in human health, most of them are related to their use in sun creams and cosmetic products.<sup>3</sup> In contrast, very few studies are focused on toxicity through their oral ingestion as well as their potential transformation through the gastrointestinal tract and additionally, the effect of food matrix on ZnONPs stability. Therefore, the development of easy, sensitivity, fast and affordable analytical methods to determine NPs in complex matrices are required.

This study describes the development of an analytical methodology based on the use of FAAS to directly quantify mass concentration of ZnONPs spiked in food matrices (water and fruit juice). In order to assess the influence of the matrix composition in ZnONPs stability, ZnONPs were first synthesized and subsequently characterized in different dispersion media: Milli-Q water, citric acid, ascorbic acid, orange juice and pineapple juice. Compared to aqueous dispersions, a decrease in size, along with a partial dissolution of ZnONPs when dispersing in fruit juice was detected by TEM and DLS measurements. Moreover, quantification of ZnONPs was achieved by using two FAAS-based methodologies. Total mass Zn in ZnONPs-spiked water was successfully determined by FAAS using ZnONPs as calibrants whereas in ZnONPs-spiked fruit juices total mass of Zn in ZnONPs was determined by FAAS using ionic Zn as calibrants. Finally, nanoparticles were successfully characterized in the three phases of an in vitro digestion assay when they were added to water and orange juice. Again a decrease in ZnONPs size was observed, especially during salivar and gastric digestion steps. The results corroborate the importance of food matrix on ZnONPs stability, bioaccessibility and toxicity. Additionally, the developed methodology evidenced the usefulness of FAAS technique for determining mass concentration of nanoparticles directly in samples omitting time-consuming sample treatment.

### References:

- [1] S. D. F. Mihindukulasuriya, L.T. Lim, Trends Food Sci. Technol. 40 (2014) 149-167.
- [2] A. Emamifar, M. Kadivar, M. Shahedi, S. Soleimani-Zad, Innov. Food Sci. Emerg. Technol. 11 (2010) 742-748.
- [3] A.V.Zvyagin, X. Zhao, A. Gierden, W. Sanchez, J.A. Ross, S.M. Roberts, J. Biomed. Opt. 13(2008)1-9.

## ENSAYOS PRELIMINARES DE LIMPIEZA DE AGENTES QUÍMICOS DE GUERRA (CWA) EN LA ATMÓSFERA MEDIANTE EL USO DEL SISTEMA COUNTERFOG

Domínguez J.A.<sup>1\*</sup>, Pascual L.<sup>1</sup>, Amigo L.J.<sup>1</sup>, Fernández M<sup>1</sup>., Quiñones J.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Centro de Investigaciones Energéticas, Medioambientales y Tecnológicas (CIEMAT), Avda. Complutense 40, 28040, Madrid.

JoseAntonio.dominguez@ciemat.es

En la actualidad, la amenaza de un ataque con agentes RNBQE (Radiológicos, Nucleares, Biológicos, Químicos, Explosivos) contra la sociedad civil con es un hecho real, como puede verse con la frecuente aparición de noticias relacionadas con el uso de agentes químicos de guerra (CWA, Chemical Warfare Agent) en actos criminales durante la guerra civil de Siria [1], contienda que, después de 6 años, aún sigue en curso [2], o en el asesinato del hermano del dirigente norcoreano Kim Jong-ul, Kim Jong-nam, en el que aún se plantean diversos interrogantes [3].

A la luz de estas nuevas amenazas, no existen contramedidas disponibles que puedan responder rápida y automáticamente para mitigar las consecuencias de un ataque de estas características, por lo que surge la necesidad de desarrollar nuevos sistemas rápidos que actúen contra los agentes RNBQE, incluso en presencia de fuego.

En este contexto, el proyecto COUNTERFOG se propone como un sistema de contramedida basado en la generación de una niebla que interactúa y contrarresta los efectos de una dispersión de RNBQE en grandes edificios públicos y espacios abiertos. En el marco de este proyecto se han desarrollado y llevado a cabo una serie de ensayos destinados a valorar la eficacia y eficiencia del sistema como medida de limpieza de la atmósfera en caso de dispersión de CWA; estos agentes se caracterizan por los efectos que tienen sobre la salud humana siendo muchos de ellos mortales incluso a bajas concentraciones. Debido a la toxicidad y restricciones de uso de los agentes CWA, para realizar los ensayos se han utilizado sustitutos ("surrogates") que tienen la particularidad de no ser tóxicos pero cuyas propiedades físico-químicas permiten estudiar el comportamiento de los CWA frente a la niebla. Así, en la selección de sustitutos se han tenido en cuenta, además de su estructura, propiedades tales como hidrólisis, absorción, biodisponibilidad y volatilización [4]. Además, se ha investigado la utilización de diferentes aditivos que mejoren las propiedades de la niebla. Entre estos aditivos, se ha considerado el uso de nanopartículas de óxidos metálicos y su efecto sobre la limpieza y descontaminación de una atmósfera contaminada con surrogates de CWA [5]. El sistema COUNTERFOG ayuda a la posterior deposición física de las nanopartículas con el contaminante adsorbido sobre su superficie. En este trabajo se expone el procedimiento experimental desarrollado para evaluar la capacidad de limpieza del sistema de niebla en una dispersión de CWA y los resultados más relevantes obtenidos hasta la fecha al llevar a cabo los experimentos.

### Referencias:

[1] Natalia Sancha, "Un supuesto ataque químico causa una matanza en la zona rebelde siria", en *El País*, 2017.

[2] Ana Alba Jerusalén, "Siria: la guerra que comenzó con un grafiti", en el Periódico Internacional, 2016.

[3] Mónica G. Prieto, "Hallan agente nervioso VX en el rostro del cadáver de Kim Jong-nam", en *El Mundo*, 2017.

[4] S.L. Barlet-Hunt, M.A. Barlaz, D.R. U. Knappe, and P. Kjeldsen, "Fate of Chemical Agents and Toxic Industrial Chemicals in Landfills", *Environ. Sci. Technol.*, vol. 40, pp. 4219-4225, 2006.

[5] A. A. Gorzkowska-Sobas, "Chemical warfare agents and their interactions with solid surfaces," *Norwegian Defence Research Establishment (FFI)*, 2013



**SESION 2:**  
**LA QUÍMICA EN FARMACOLOGÍA Y**  
**BIOTECNOLOGÍA**



## Desarrollo de un Nanobiosensor basado en Nanomáquinas Au-CD-MSN para la Determinación Cuantitativa de *Saccharomyces Cerevisiae*

*S. Jimenez-Falcao*<sup>1\*</sup>, *P. Martínez-Ruiz*<sup>2</sup>, *A. Briones*<sup>3</sup>, *J. Úbeda*<sup>3</sup>, *R. Villalonga*<sup>1</sup>

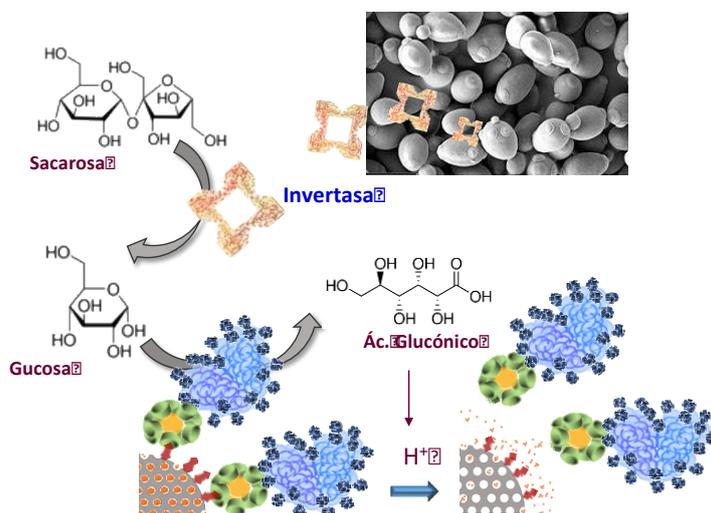
<sup>1</sup>Departamento de Química Analítica, Universidad Complutense de Madrid, Ciudad Universitaria s/n, 28040-Madrid.

<sup>2</sup>Departamento de Química Orgánica I, Universidad Complutense de Madrid, Ciudad Universitaria s/n, 28040-Madrid. palmarti@ucm.es

<sup>3</sup>Departamento de Química Analítica y Tecnología de alimentos, Universidad de Castilla la Mancha, Edificio Marie Curie, Avda. Camilo José Cela s/n, 13071-Ciudad Real

sandraji@ucm.es

El desarrollo de dispositivos sensores basados en materiales nanoestructurados es una de las áreas más interesantes de la química actual, ya que permite explorar nuevas aplicaciones basándose en las propiedades únicas de las estructuras supramoleculares obtenidas. Continuando la línea desarrollada en nuestro grupo de investigación acerca de nanomáquinas basadas en combinaciones de Au-NPs y MSN<sup>1</sup>, en este trabajo se presenta la preparación de un dispositivo sensor para la determinación cuantitativa de levadura *Saccharomyces Cerevisiae*. El sistema está basado en nanopartículas de sílice mesoporosa cargadas con un colorante y cubiertas con un sistema de puerta pH-dependiente, la cual está construida alrededor de una partícula de oro recubierta de ciclodextrinas<sup>2</sup> ancladas a la enzima glucosa oxidasa. En presencia de sacarosa y *Saccharomyces Cerevisiae* viva en el medio, la levadura libera invertasa al medio extracelular, que cataliza la transformación de sacarosa en glucosa, y ésta a su vez es transformada en ácido glucónico, gracias a la glucosa oxidasa inmovilizada en el sistema sensor. En consecuencia, se produce una disminución local del pH que permite la apertura de la puerta molecular y la consiguiente liberación del colorante, siendo proporcional a la concentración de levadura en el medio.



### Referencias:

[1] A. Boujakhrou, E. Sanchez, P. Díez, A. Sánchez, P. Martínez-Ruiz, C. Parrado, J.M. Pingarrón, R. Villalonga. *ChemElectroChem* 2015, 2 (11), 1735-1741.

[2] B. Aswathy, G.S. Avandhani, S. Suji, G. Sony. *Front Mater Sci.* 2012, 6(2), 168-175.

## SOLUBILIZATION OF CERAMIDE-R IN WATER: A PROMISING ROUTE ON THE PREPARATION OF COSMETIC FORMULATIONS

*Laura Fernández-Peña*<sup>1\*</sup>, *Sara Llamas*<sup>2</sup>, *Eduardo Guzmán*<sup>1</sup>, *Francisco Ortega*<sup>1</sup>, *Ramón G. Rubio*<sup>1,3</sup>.

<sup>1</sup>*Departamento de Química Física I, Universidad Complutense de Madrid, Ciudad Universitaria s/n 28040-Madrid, Spain.*

<sup>2</sup>*CNR-Istituto per l'Energetica e le Interfasi, via de Marini 6, 16149 Genova, Italy .*

<sup>3</sup>*Instituto Pluridisciplinar, Universidad Complutense de Madrid, Av. Juan XIII,2. 28040-Madrid, Spain*

[laura.fernandez.pena@ucm.es](mailto:laura.fernandez.pena@ucm.es)

Ceramides consist of a sphingosine covalently bound to a fatty acid by an amide linkage. They are involved in the regulation of diverse cellular functions such as cell growth, differentiation, senescence, apoptosis and immune responses.<sup>1</sup> Ceramides are also structural elements of many cells and tissues.

The outermost layer of the skin, the stratum corneum, is formed by a wide range of lipids, proteins and cells called corneocytes.<sup>2</sup> Among the intercellular lipids, ceramides are the main one, accounting for 40-50% of total intracellular lipids.<sup>3</sup> Human hair also contains ceramides but in this case, in trace amounts. Ceramides play a major role in the water-retaining property and barrier function of hair as well as skin.<sup>1</sup> This makes them promising candidates for the development of new cosmetic formulations. However their low solubility in water may be seen as an important drawback because shampoo and conditioner formulations are most frequently one-phase aqueous products. On the other hand, the insolubility of ceramides can become an advantage to increase the deposition of polymer-ceramide complexes onto the hair surface. Thus, it can enhance the conditioning and repairing performance of cosmetic formulations. This work has been focused on the development of a variety of strategies in order to increase the solubility of ceramide-R in water. For this purpose, ceramide-R has been mixed with different cosmetic surfactants, in order to form vesicles or lamellar phases that allow us to enhance the incorporation of ceramide-R into water based formulation. Furthermore, the dispersion of ceramide-R in oil in water emulsions has also been explored.

### References:

- [1] Lee, Y.S.; Choi, K.; Choi, M.H.; Ji, S.Y.; Yoo, J.M.; Lee, Y.M.; Hong, J.T.; Yun, Y.P.; Yoo, H.S.; Arch Pharm Res 32, 1795-1801, 2009. doi: 10.1007/s12272-009-2219-5
- [2] Itaya, Y.; Tokudome, Y.; Biochemical and Biophysical Research Communications 473,114-117, 2016. doi:10.1016/j.bbrc.2016.03.061
- [3] Tian, Y.; Guo, Y.; Zhang, W.; Journal of Dispersion Science and Technology 37, 1115-1122, 2016

## LIPOSOMAS COMO PLANTILLA PARA CÁPSULAS POLIMÉRICAS

Ana Mateos-Maroto<sup>1\*</sup>; Sergio Montero-López<sup>1</sup>, Marta Ruano Aldea<sup>2</sup>; Eduardo Guzmán<sup>1</sup>;  
Francisco Ortega<sup>1,3</sup>, Ramón G. Rubio<sup>1,3</sup>

<sup>1</sup>Departamento de Química Física I, Universidad Complutense de Madrid, Madrid, España

<sup>2</sup>Leitat Technological Center, Barcelona, España

<sup>3</sup>Instituto Pluridisciplinar, Universidad Complutense de Madrid, Madrid, España

ana.mateos@ucm.es

La técnica de autoensamblaje electrostático capa a capa (*Layer-by-Layer*, LbL) tiene gran aplicación en diversos campos como la biotecnología<sup>1</sup>. Se puede utilizar la técnica LbL para la encapsulación y liberación de compuestos activos recubriendo plantillas coloidales como micro- o nanopartículas, tras lo que se requiere la eliminación de la plantilla utilizada. Estos sistemas presentan prometedoras aplicaciones en liberación controlada de fármacos<sup>2</sup> y encapsulación de ADN<sup>3</sup>.

Se presentan resultados relacionados con la formación de microcápsulas poliméricas utilizando liposomas plantilla, que se recubren mediante LbL con capas de polielectrolitos de carga opuesta. Se evita así el uso de medios agresivos para eliminar la plantilla en caso de que se utilizaran partículas. En este trabajo se han utilizado mezclas de lípido 1,2-dioleoil-*sn*-glicero-3-fosfolcolina (DOPC) y el tensioactivo cargado bromuro de dimetildioctadecilamonio (DODAB) para preparar por extrusión liposomas de 50 nm de radio. Las multicapas se obtienen por adsorción secuencial de polielectrolitos de carga opuesta. Se han utilizado diferentes parejas, la primera formada por el polielectrolito aniónico poliestirensulfonato de sodio (PSS) y el catiónico polialilamina (PAH). La segunda pareja presenta el mismo polianión y polidialildimetilamonio (PDADMAC) como policación. Estos tres polielectrolitos presentan buenas características para estudiar las propiedades físico-químicas del proceso de fabricación de las cápsulas. Además, se han utilizado dos polímeros biocompatibles: ácido poli-L-glutámico (PGA) y poli-L-lisina (PLL), negativa y positivamente cargados respectivamente, estables a pH fisiológico, lo que los hace idóneos para obtener cápsulas biocompatibles con posible aplicación futura. La caracterización de las cápsulas formadas se realiza mediante potencial  $\zeta$  y dispersión de luz dinámica entre otras.

### Referencias:

[1] Decher, G.; Schlenoff, B., *Multilayer Thin Films: Sequential Assembly of Nanocomposite Materials*, ed Wiley-VCH, 2012

[2] Sukhorukov, G. B.; Rogach, A. L.; Garstka, M.; Springer, S.; Parak, W. J.; Muñoz-Javier, A.; Kreft, O.; Skirtach, A. G.; Susha, A. S.; Ramaye, Y.; Palankar, R.; Winterhalter, M., *Small* **3**(6), 944-955, 2007

[3] Schukin, D. G.; Patel, A. A.; Sukhorukov, G. B.; Lvov, Y. M., *J. Am. Chem. Soc.*, **126**(11), 3374-3375, 2004

## UNIÓN DE FÁRMACOS DE PLATINO A GRUPOS S- Y N-DADORES EN PÉPTIDOS. ESTUDIO DE LA REACTIVIDAD Y LA ESTABILIDAD

*G. Artiaga\**, A. Iglesias-Jiménez, E. Moreno-Gordaliza, M.L. Mena, M.M. Gómez-Gómez

*Departamento de Química Analítica, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Complutense de Madrid, Avda. Complutense s/n, 28040, Madrid*

gmaayuso@ucm.es

En la década de 1960 se descubrieron las propiedades anticancerígenas del cisplatino, y desde entonces se convirtió en una herramienta fundamental dentro de la quimioterapia contra el cáncer. Actualmente se utiliza en cerca del 50% de los tratamientos frente a un amplio abanico de tipos de cáncer: ovario, cervix, testículo, próstata, vejiga, pecho, cerebro...

Sin embargo, su empleo conlleva una serie de efectos secundarios negativos, entre los que destaca la nefrotoxicidad.<sup>1</sup> Por eso se desarrollaron nuevos fármacos análogos, como el carboplatino y el oxaliplatino. Aunque aún no se conoce mucho sobre su modo de acción, sí se sabe que todos ellos comparten la misma diana farmacológica: el ADN de las células cancerígenas.<sup>2</sup> La coordinación del Pt con bases nitrogenadas del ADN provoca su alteración, la desregulación de diversas funciones celulares y, finalmente, la muerte celular.

Uno de los principales problemas de los fármacos de Pt es su interacción con otras biomoléculas del organismo, especialmente las proteínas, ya que esto reduce enormemente la cantidad de compuesto que llega al ADN de las células tumorales y, por tanto, disminuye su eficacia anticancerígena. Además, estas interacciones también están involucradas en la aparición de efectos secundarios y de mecanismos de resistencia frente al medicamento. Por ello, es necesario un estudio profundo de este fenómeno, para comprender mejor el comportamiento de los fármacos de Pt dentro del organismo y cómo mejorar su eficacia.

En este trabajo se ha llevado a cabo un estudio simplificado de dicha interacción, tomando como modelo la reacción entre diferentes fármacos de Pt (cisPt, carboPt y oxaliPt) y dos péptidos sintéticos, con la misma secuencia excepto por un aminoácido: Met o His, según el caso. De esta forma, se ha analizado la diferente reactividad del Pt frente a grupos S-dadores (Met) y N-dadores (His), que son los principales puntos de unión entre las proteínas y el Pt.

Mediante SEC-ICP-MS se ha realizado un estudio comparativo de la reactividad en las interacciones Pt-S y Pt-N, así como del diferente grado de reacción de cada fármaco con los péptidos.

Los complejos resultantes de la unión fármaco-péptido han sido caracterizados estructuralmente empleando ESI-MS/MS, al mismo tiempo que se han determinado los aminoácidos que actúan como puntos de unión principales.

Por otro lado, utilizando RP/ICP-MS y SEC-ICP-MS, se ha estudiado y comparado la estabilidad de los enlaces Pt-S y Pt-N de incubaciones cisPt-péptido frente a agentes empleados habitualmente en separaciones electroforéticas de péptidos y proteínas (SDS-PAGE y OFFGEL-IEF): urea, tiourea, BME y DTT. Como estos compuestos suponen un riesgo potencial para que se preserven los enlaces comentados, se han establecido las condiciones electroforéticas más adecuadas para minimizar las pérdidas de Pt ligado en separaciones de proteínas y péptidos platinados.

### Referencias:

[1] Pabla N, Dong Z, *Kidney Int.*, 73, 9 (2008), 994-1007

[2] Guo Z, Sadler PJ, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 38 (1999), 1513-1531

## CALIBRACIÓN DE MUESTRAS RADIATIVAS LÍQUIDAS DE $^{210}\text{Pb}$

A.I Sánchez-Cabezudo<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup>Laboratorio de Metrología de Radiaciones Ionizantes, CIEMAT, Avda. Complutense 40, 28040, Madrid  
anabelix1972@gmail.com

El nucleido  $^{210}\text{Pb}$  pertenece a la parte final de la serie radiactiva del uranio. Su descendencia está constituida por dos nucleidos radiactivos:  $^{210}\text{Bi}$  y  $^{210}\text{Po}$ . El  $^{210}\text{Pb}$  es un emisor beta de baja energía y período de semidesintegración relativamente largo, 22,23 años. Su hijo,  $^{210}\text{Bi}$  es un emisor beta puro de período 5,011 días, y de energía máxima elevada, 1161,2 keV, cuyo hijo,  $^{210}\text{Po}$ , es un emisor alfa de período 138,4 días.[1]

El  $^{210}\text{Pb}$  es un radionucleido de gran interés en estudios geológicos, de protección radiológica y ambientales, siendo el método de datación con  $^{210}\text{Pb}$  uno de los más utilizados para la datación de sedimentos en el intervalo de tiempo de los últimos 150 años.

Se pueden utilizar distintos procedimientos para la calibración de disoluciones de  $^{210}\text{Pb}$ . Algunos de ellos, como es el método de coincidencias  $4\pi\alpha\beta$  (CL)- $\gamma$  [2,3], requieren la separación del  $^{210}\text{Pb}$  de sus descendientes. En otros métodos, el  $^{210}\text{Pb}$  se calibra siguiendo el crecimiento de su hijo  $^{210}\text{Bi}$  por radiación Cerenkov [4] o siguiendo el crecimiento de su nieto  $^{210}\text{Po}$  mediante recuento  $2\pi\alpha$  con detector de semiconductor [5].

Los tres nucleidos de la cadena se pueden detectar por centelleo líquido. Por ello, es frecuente calibrar las disoluciones de  $^{210}\text{Pb}$  mediante el método de centelleo líquido  $4\pi\alpha\beta$ . Tanto el  $^{210}\text{Bi}$  como el  $^{210}\text{Po}$  tienen eficiencias de detección cercanas al 100%. La detección del  $^{210}\text{Pb}$  (menor energía), por el contrario, necesita de correcciones que tengan en cuenta las pérdidas de eficiencia de recuento debidas a la extinción.

El método de centelleo líquido puede utilizarse en cualquiera de sus dos modalidades para obtener la eficiencia, el método CIEMAT/NIST con un patrón de tritio [5, 6, 7] o bien el método conocido como TDCR (relación de coincidencias triples a dobles) [8]. Estas dos últimas formas de calibrar disoluciones de  $^{210}\text{Pb}$  son las que se han puesto a punto en el laboratorio de medidas por centelleo líquido del LMRI (CIEMAT) y son adecuadas cuando las disoluciones de  $^{210}\text{Pb}$  se encuentran en equilibrio radiactivo con sus descendientes, lo que es el caso más habitual. Sin embargo, a veces se plantea la situación de tener que calibrar disoluciones de  $^{210}\text{Pb}$  en las que no se ha alcanzado el estado de equilibrio y, además, se desconoce la fecha de preparación de la disolución lo que permitiría conocer este estado de forma teórica mediante las ecuaciones de Bateman [9]. Para resolver este problema, en este trabajo se ha desarrollado un método de calibración que utiliza la medida por centelleo líquido junto con la medida  $2\pi\alpha$  en cámara de ionización con reja.

### Referencias:

- [1] NUCLEIDE, [http://www.nucleide.org/DDEP\\_WG/DDEPdata.htm](http://www.nucleide.org/DDEP_WG/DDEPdata.htm) (accessed April 2016).
- [2] Collé, R., 2009. "Radionuclidic standardization by primary methods: An overview". Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry Vol. 280, No.2, 265–273.
- [3] Woods, D.H., Bowles, N.E., Jerome, S.M., de Lavison, P., Lineham, S., Makepeace, J.L., Woodman, A.P., Woods, M.J., 2000. Standardisation of  $^{210}\text{Pb}$ . Applied Radiation and Isotopes 52, 381-385.
- [4] Arinc, A., Johansson, L.C., Gilligan, C.R.D., Pearce, A.K., 2011. Standardisation of  $^{210}\text{Pb}$  by Čerenkov counting. Applied Radiation and Isotopes 69, 768-772.
- [5] Laureano-Pérez, L., Collé, R., Fitzgerald, R., Outola, I., Pibida, L., 2007. A liquid-scintillation-based primary standardization of  $^{210}\text{Pb}$ . Applied Radiation and Isotopes 65, 1368-1380.
- [6] Collé, R., Laureano-Perez, L., 2009. "On the standardization of  $^{209}\text{Po}$  and  $^{210}\text{Pb}$ ". LSC 2008: Int. Conf. on Advances in Liquid Scintillation Counting Radiocarbon (Tucson, AZ,) 77-85.
- [7] Malonda, A.G., Garcia-Toraño, E., 1982. Evaluation of counting efficiency in liquid scintillation counting of pure  $\beta$ -ray emitters. The International Journal of Applied Radiation and Isotopes 33, 249-253.
- [8] TDCR Method, [http://www.nucleide.org/ICRM\\_LSCWG/icrmtdcr.htm](http://www.nucleide.org/ICRM_LSCWG/icrmtdcr.htm) (accessed October 2016).
- [9] Bateman, H., 1910. "Solution of a System of Differential Equations Occurring in the Theory of Radioactive Transformations". Proc. Cambridge Phil. Soc. 15, 423-427.

## A NOVEL CALIBRATION STRATEGY FOR LA-ICPMS IMAGING: APPLICATION TO METAL BIOACCUMULATION STUDIES IN ZEBRA FISH LARVAE

*M.N. Fernández-Muñiz, J. L. Luque-García, R. Muñoz-Olivas*

*Dpt. of Analytical Chemistry, Faculty of Chemistry, Complutense University of Madrid, Spain, Ciudad  
Universitaria, s/n, 28040, Madrid, [marfer22@ucm.es](mailto:marfer22@ucm.es)*

Inductively coupled plasma mass spectrometry (ICPMS) is a sensitive and powerful analytical technique used for the detection of trace elements in a wide variety of samples including biological specimens (e.g., tissue sections, teeth, bones, single hair strands, blood, etc). Laser ablation coupled to ICPMS (LA-ICPMS) allows for direct solid sample analysis and no handling of biological materials is necessary.<sup>1</sup> Nowadays, this technique is becoming the method of choice for trace, ultra trace and isotope analysis of solid samples.<sup>2</sup> The use of LA-ICPMS for quantitative evaluation of biological and medical samples requires suitable quantification procedures.<sup>3</sup> Strategies developed for quantification include: preparation of matrix matched laboratory standards, solution-based calibration, calibration using certified reference materials (CRMs) and film or ink coating of the samples.<sup>4</sup> Preparation of matrix-matched standards, or film coated standards, are time consuming and sometimes difficult to carry out because it is almost impossible to find certified, or very high purity matrix materials.

In this communication, we present a novel quantification strategy for assessing/mapping Ag, Cd and Hg in zebra fish larvae. We developed an alternative calibration method that provides a reliable and easy multielemental semi-quantification. Due to the difficulty in finding matrix-matched standards in LA-ICPMS, we used a fish gelatin as a similar matrix to zebra fish larvae. Moreover, we have tested and evaluated the suitability of an Au solution as a pseudo-internal standard for semi-quantitative imaging experiments. We have validated the approach using fish gelatin standards containing known metal content and, finally, we have applied the proposed approach to zebra fish larvae exposed to the different metals.

### References:

- [1] D. Günther, B. Hattendorf, Trends Anal. Chem. 24 (2005) 3.
- [2] W. Castro, J. Hoogewerff, C. Latkoczy, JR. Almirall, Forensic Sci Int. 195 (2010) 17-27.
- [3] M. Bonta, B. Hegedus, A. Limbeck, Anal. Chim. Acta 908 (2016) 54-62.
- [4] H. Sela, Z. Karpasa, H. Cohenc, Y. Zakona, Y. Zeiri, Int. J. Mass Spectrom. 307 (2011) 142-148.

**SESION 3:**  
**QUÍMICA Y SALUD**



## DESARROLLO DE INMUNOSENSORES ELECTROQUÍMICOS PARA DETERMINACIÓN DE BIOMARCADORES DE OBESIDAD

*Gonzalo Martínez\**, Lourdes Agüí, Paloma Yáñez-Sedeño, José Manuel Pingarrón<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Departamento de Química Analítica, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Complutense de Madrid, Avda. Complutense S/N, 28040, Madrid

gmarti01@ucm.es

La obesidad es un problema a nivel mundial que ha aumentado rápidamente, alcanzando características de pandemia. En los últimos años se ha observado que los pacientes obesos presentan un estado inflamatorio crónico de bajo grado, que provoca alteraciones en diferentes sistemas, entre los que destaca el sistema inmune<sup>[1]</sup>.

La determinación precoz de biomarcadores de obesidad (algunos lo son también de inflamación) puede ayudar a prevenir y disminuir la evolución global de la enfermedad.

Se presentarán varios biosensores desarrollados en nuestro grupo de investigación para la determinación rápida, selectiva y sensible de algunos de estos biomarcadores.

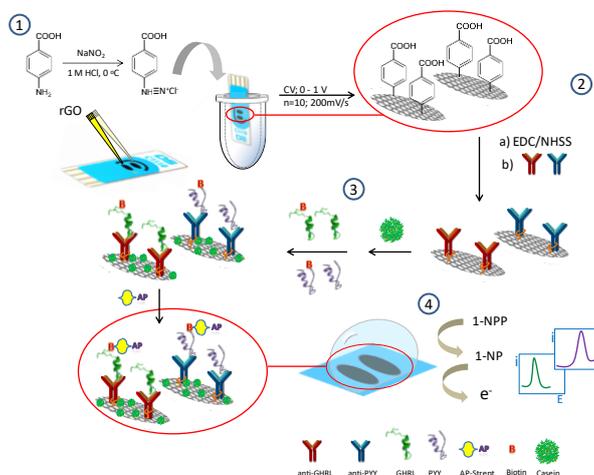
Estos inmunosensores consisten en un elemento de reconocimiento biológico capaz de responder selectivamente a la especie a determinar, acoplado a un transductor electroquímico mediante el empleo de un nanomaterial conductor y biocompatible

Entre las diversas proteínas involucradas en la compleja regulación del apetito, la grelina (GHRL) y el péptido YY (PYY) son destacables, ya que desempeñan papeles importantes a nivel del hipotálamo y la circulación periférica, actuando como hormonas con efectos antagónicos, orexígeno o anorexígeno.

Como nanomaterial de interacción entre el transductor y el complejo antígeno-anticuerpo se ha elegido el grafeno, dadas sus características físicas, como son su buena conductividad eléctrica, su elevadísima relación superficie / volumen, y su biocompatibilidad.

Asimismo, se ha optado por la utilización de electrodos serigrafiados de carbono como plataformas electroquímicas debido a su bajo coste, pequeño tamaño y versatilidad.

Estos electrodos han sido modificados covalentemente mediante "grafting" con radicales arilo generados a partir de la reducción electroquímica de las sales de diazonio. Esta modificación, en la que el Grupo de Investigación es prácticamente pionero, ha demostrado ser una excelente estrategia para la inmovilización de biomoléculas. La Figura 1 ilustra el esquema de preparación de un inmunosensor como el descrito en este resumen<sup>[2]</sup>.



### Referencias:

- [1] A. Martí, *Obes Rev*, 2, (2001), 131-140.  
 [2] G. Martínez-García, *Electrochim. Acta*, 202 (2016) 209-215.

## MONITORIZACIÓN DE BIOMARCADORES DE ENVEJECIMIENTO EN MUESTRAS CLÍNICAS CON INMUNOSENSORES ELECTROQUÍMICOS

*Esther Sánchez-Tirado\**, Araceli González-Cortés, Paloma Yáñez-Sedeño, José Manuel Pingarrón<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Departamento de Química Analítica, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Complutense de Madrid, Avda. Complutense s/n, 28040, Madrid

esther.sanchez@uclm.es

El envejecimiento es un proceso biológico caracterizado por un deterioro progresivo de las funciones fisiológicas y los procesos metabólicos que impulsa la morbilidad y la mortalidad. Asimismo, existe un estado inflamatorio, leve pero crónico, denominado “*inflammaging*”, que se manifiesta en el organismo a edades avanzadas y que lleva asociado un incremento o disminución de los niveles de algunas proteínas, la mayor parte citoquinas pro- y anti-inflamatorias, pudiéndose emplear éstas como biomarcadores apropiados para evaluar el grado de envejecimiento y/o la existencia de procesos degenerativos relacionados con la edad avanzada.

En esta Tesis Doctoral se han desarrollado distintas plataformas sensoras para la monitorización de factor de crecimiento transformante beta 1, factor de necrosis tumoral alfa, interleucina 1 beta, 8-isoprostano y fetuina, todos ellos considerados biomarcadores del envejecimiento. Para ello se han empleado superficies electródicas modificadas con nanomateriales no convencionales, como nanocuernos de carbono, nanotubos de carbono de pared doble y múltiple y nanomateriales magnéticos.

En cada uno de los casos se ha diseñado, en primer lugar, el esquema de inmunoensayo que incluye el método de inmovilización de las biomoléculas, etapa clave en el desarrollo de un inmunosensor electroquímico. Así, en algunos casos se ha llevado a cabo la inmovilización orientada de los anticuerpos de captura sobre la superficie electródica mediante el empleo del polímero de complejos metálicos Mix&Go™. Además, se han utilizado metodologías químicas como las basadas en reacciones tipo “click” y en métodos de “grafting” con sales de diazonio sobre distintos materiales.

Una vez desarrollados los inmunosensores y optimizada la respuesta de cada configuración a los biomarcadores diana, se han obtenido los calibrados y evaluado sus características analíticas, estudiándose también las posibles interferencias y el tiempo de vida de los inmunoconjugados. Un aspecto de gran importancia en esta etapa es el relacionado con el empleo de sistemas de amplificación de la respuesta electroquímica, mediante polímeros enzimáticos e híbridos de nanomateriales de carbono.

Otro de los objetivos de esta Tesis Doctoral es la detección múltiple de biomarcadores de envejecimiento para su uso como dispositivos de atención inmediata. En este sentido se ha desarrollado un inmunosensor electroquímico para la determinación simultánea de dos citoquinas: IL-1 $\beta$  y TNF- $\alpha$ .

Finalmente, se ha demostrado la utilidad de las configuraciones previamente desarrolladas al análisis de muestras reales, habiéndose aplicado a la medida en fluidos biológicos que puedan contener los analitos a determinar, comparándose los resultados obtenidos con los que proporcionen otras metodologías analíticas de referencia y, en los casos en que ha sido posible, utilizando materiales certificados. Finalmente, los métodos usados en los estudios de comparación se han validado mediante la utilización de los criterios estadísticos aceptados comúnmente.

## FLUORESCENCE POLARIZATION IMMUNOASSAY FOR DETECTION OF FREE MYCOPHENOLIC ACID IN HUMAN SERUM AND PLASMA

B. Glahn-Martínez<sup>1</sup>, E. Benito-Peña<sup>1\*</sup>, F. Salis<sup>2</sup>, A.B. Descalzo<sup>2</sup>, G. Orellana<sup>2</sup>, M.C. Moreno-Bondi<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup> Department of Analytical Chemistry, Faculty of Chemistry, Complutense University of Madrid, 28040 Madrid, Spain

<sup>2</sup> Department of Organic Chemistry, Faculty of Chemistry, Complutense University of Madrid, 28040 Madrid, Spain

elenabp@ucm.es

Mycophenolic acid (MPA) is a secondary metabolite, derived from the *Penicillium* fungus, that shows anti-bacterial,<sup>1</sup> anti-viral, anti-fungal, and anti-tumor activity.<sup>2</sup> MPA is administered as an immunosuppressant to avoid graft rejection in patients receiving solid organ transplants. The free fraction of this drug in plasma, responsible for its pharmacological activity, is only 1–3% of the administered dose. Higher concentrations can be toxic so that, considering its narrow therapeutic window, (semi)continuous monitoring of MPA in transplanted patients is of great interest to improve the therapeutic efficiency of this drug. The present contribution describes the development of a fluorescence polarization immunoassay (FPIA) for the rapid analysis of MPA in the plasma of transplanted patients.

Our method is based on a fluorescence competitive assay between the target immunosuppressant, and a novel highly emissive near-infrared dye-tagged MPA for the binding sites of the anti-MPA antibody. The luminescent analogue of MPA conjugate exhibits fluorescence at 654 nm upon excitation at 629 nm (max.), has much better photochemical stability than other luminescent tracers,<sup>3</sup> and displays a relatively high emission quantum yield. Several parameters influencing the PFIA performance have been optimized to improve its sensitivity, including: concentration of the MPA-labelled derivative and of the anti-MPA antibody, incubation time, incubation buffer and blood sample treatment. The FPIA showed an excellent sensitivity, with a limit of detection of 0.8 ng mL<sup>-1</sup> (10% binding inhibition) and a dynamic range of 1.7–39 ng mL<sup>-1</sup> (20–80% binding inhibition) that fits the therapeutic requirements. The immunoassay selectivity was evaluated by measuring competitive inhibition curves for other immunosuppressive drugs usually administered in combination with MPA (cyclosporin A, tacrolimus), as well as for the metabolite MPA glucuronide, under the optimized conditions. No cross-reactivity was observed for any of them, confirming the selectivity of the developed FPIA. The assay has been successfully applied to the analysis of MPA in the blood sample of a heart transplanted patient after oral administration of the MPA/tacrolimus combination, and the results have been validated by HPLC-DAD.

**Acknowledgements.** This study was supported by the EU (NANODEM; FP7-NMP-2010-LARGE-4; contract n° FP7-318372) and MINECO (CTQ2015-69278-C2) grants.

### References:

- [1] W.H. Wilkinson, G.C.M. Harris, Br. J. Exp. Pathol. 24, 141-143 (1943).
- [2] R. Bentley, Chem. Rev. 100, 3801-3825 (2000).
- [3] A. Gómez-Hens, M.P. Aguilar-Caballos, Trends Anal. Chem, 23, 127-136 (2004).

## NANOPARTÍCULAS DE AZUL DE PRUSIA Y SUS ANÁLOGOS ESTRUCTURALES COMO NANOENZIMAS CON ACTIVIDAD PEROXIDASA

Margarita Vázquez-González<sup>1</sup>, Rebeca Magnolia Torrente-Rodríguez<sup>2</sup>, Anna Kozell<sup>1</sup>, Wei-Ching Liao<sup>1</sup>, Alessandro Cecconello<sup>1</sup>, Susana Campuzano<sup>2</sup>, José M. Pingarrón<sup>2,3</sup>, Itamar Willner<sup>\*1</sup>

<sup>1</sup>Institute of Chemistry, The Center for Nanoscience and Nanotechnology, The Hebrew University of Jerusalem, Jerusalem 91904, Israel.

<sup>2</sup>Departamento de Química Analítica, Universidad Complutense de Madrid, 28040 Madrid, España.

<sup>3</sup>IMDEA Nanoscience, Ciudad Universitaria de Cantoblanco, 28049 Madrid, España

willnea@vms.huji.ac.il

El análisis rápido, sensible y selectivo de todo tipo de biomoléculas involucradas en el desarrollo temprano de enfermedades resulta de gran relevancia en la actualidad. Entre la gran variedad de métodos disponibles para ello, destacan aquellos basados en el empleo de enzimas naturales con capacidad para catalizar un gran número de reacciones, como la peroxidasa de rábano (HRP), ampliamente utilizada en diferentes estrategias analíticas para la determinación directa o indirecta de una enorme variedad de analitos y moléculas pequeñas.

Sin embargo, pese a sus excelentes propiedades catalíticas y eficiencia de respuesta, las enzimas nativas presentan ciertas limitaciones en cuanto a su estabilidad en condiciones extremas de temperatura y pH, costes, purificación y almacenamiento. En este sentido, el desarrollo de nanomateriales que imiten la actividad catalítica de las enzimas, conocidos como nanoenzimas o “nanozymes”, se presenta como una excelente alternativa debido a las ventajas en términos de versatilidad, robustez, estabilidad y bajo coste de producción. En este trabajo de investigación, realizado durante una estancia predoctoral en la Universidad Hebrea de Jerusalem, se han sintetizado y caracterizado de manera exhaustiva nanopartículas de Azul de Prusia (PB NPs) y sus análogos estructurales de Co y Cu (FeCo NPs, FeCoFe NPs y CuFe NPs), y se ha demostrado su aplicabilidad como sistemas catalíticos que emulan los principios generales de la enzima HRP en tres tipos de procesos de gran relevancia dependientes de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>: oxidación de dopamina, NADH y luminol. Los resultados obtenidos para la reacción de oxidación de dopamina demuestran que, mientras que las nanopartículas de FeCo no presentaron ninguna actividad catalítica para este sistema, las de PB catalizaron esta reacción a una velocidad 6 veces superior a la de su análogo de cobre (CuFe NPs). Por otro lado, todas las nanopartículas sintetizadas catalizaron la reacción de oxidación de NADH a NAD<sup>+</sup>, siguiendo el orden: PB >> FeCoFe ~ FeCu, FeCo NPs. Además, teniendo en cuenta la importancia de los procesos de oxidación del NADH en numerosos mecanismos celulares, y con el objetivo de asegurar que el producto de oxidación obtenido es efectivamente NAD<sup>+</sup> y no su dímero biológicamente inactivo, (NAD)<sub>2</sub>, las nanopartículas de PB se emplearon como sistemas catalíticos en el ciclo de regeneración de NADH, en presencia de etanol y la enzima alcohol deshidrogenasa (AlcDH). En el caso particular de la reacción de oxidación del luminol, curiosamente, mientras que la presencia de nanopartículas de FeCo incrementó la señal de quimioluminiscencia obtenida en un factor de aproximadamente 2, las de PB resultaron catalíticamente inactivas para esta reacción, debido al efecto de desactivación fluorescente que ejercen sobre las especies reactivas involucradas en la generación de luz, hecho demostrado experimentalmente mediante el sistema H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/luminol/HRP, en ausencia y en presencia de cada tipo de nanomaterial.

Además, teniendo en cuenta los excelentes resultados obtenidos con los análogos de FeCo en la oxidación de luminol, estas nanopartículas se emplearon como sistemas catalíticos eficientes en el desarrollo de un sensor óptico para la determinación indirecta de glucosa, basado en el sistema luminol/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, generando éste último mediante la oxidación aeróbica de glucosa en presencia de glucosa oxidasa (GOx). Los resultados obtenidos demuestran que los nanomateriales sintetizados presentan excelentes propiedades catalíticas similares a las de la HRP y que dichas propiedades dependen tanto del proceso químico específico como de la composición estructural del nanomaterial, lo que impide la selección de un catalizador único adecuado para todas las transformaciones dependientes de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

## MODIFIED-MESOPOROUS SILICA NANOPARTICLES: APPLICATIONS IN BIOMEDICINE

*Sandra Montalvo Quirós*<sup>1\*</sup>, *María Vallet-Regí*<sup>2</sup>, *Blanca González*<sup>2</sup>, *Jose L. Luque García*<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Department Analytical Chemistry, Faculty of Chemistry, Complutense University of Madrid, Avd. Complutense s/n, 28040 Madrid, Spain*

<sup>2</sup>*Department of Inorganic and Bioinorganic Chemistry, Faculty of Pharmacy, Complutense University of Madrid, Pl. Ramón y Cajal, s/n, 28040 Madrid, Spain.*

smquiros@ucm.es

Nanotechnology keeps gaining interest in the biomedical field due to the wide variety of nanomaterials-based applications in diagnostics and therapeutics. Specially, mesoporous silica nanoparticles (MSNs) are considered promising nanocarriers for controlled and stimulus-responsive drug delivery.<sup>1</sup> Likewise, their application as a promising immunological adjuvant for the generation of novel prophylactic and therapeutic vaccines is in process of development.<sup>2</sup> One of the most attractive properties of this material is their silanol rich surface, which can be easily functionalized with organic structures such as proteins or DNA. In cancer disease, the overexpression of endogenous transferrin receptor (TfR) is a potential marker of tumoral cell population, which makes it a good candidate target for the design of cell specific drug delivery nanosystems.<sup>3</sup> On the other hand, the lack of an effective vaccine against tuberculosis disease and the increasing emergence of new strains of MTB highly resistant to antibiotics constitute a current challenge. Specifically, mesoporous silica nanoparticles (MSNPs) are being used in therapies against tuberculosis due to their potential to selectively deliver high concentrations of drugs, thus reducing treatment duration and avoiding development of drug resistant pathogens.<sup>4</sup> It is well-known that silver nanoparticles (AgNPs) have an efficient and broad-spectrum antibacterial activity<sup>5</sup> and, recently, they are also receiving considerable attention as potential anticancer therapeutic agents.<sup>6</sup> However, AgNPs tend to aggregate and its administration could provoke cytotoxic effects on healthy cells, therefore the immobilization of AgNPs in a supporting matrix, as MSNPs, would avoid its aggregation. For this reason, the aim of this study have been the design, synthesis and in vitro evaluation of hybrid nanosystems consisting of metallic AgNPs well dispersed on MSNPs and externally functionalized with transferrin for cancer cell targeting or immunomodulatory proteins for new MTB vaccines.

We have synthesized fluorescent MSNs through a base-catalyzed sol-gel process in the presence of a structure directing agent. We have covalently attached immunomodulatory proteins, transferrin (targeting ligand) or BSA (control) depending on its final application, onto the external surface of MSNs. The incorporation of silver nanoparticles was carried out by reduction of a silver ion precursor (AgNO<sub>3</sub>), and the process was optimized using different amounts of the ion precursor and several reducing agents. We characterized the nanomaterials by elemental analyses, X-ray diffraction, N<sub>2</sub> adsorption, DLS and zeta-potential measurements, and scanning and transmission electron microscopy. Then, we evaluated the potential of the synthesized nanosystems in vitro by bioanalytical strategies. We evaluate the efficiency of the targeting, the degree of cellular internalization and the potential anticancer effects of the AgNPs in several cell lines. On the other hand, we evaluated the uptake efficiency by macrophages and their potential cytotoxicity as well as the immune system activation.

### References:

- [1] M. Colilla, et al., *Biomater. Sci.*, 1, (2013), 114–134.
- [2] K. T. Mody, et al., *Nanoscale*, 5, (2013), 5167–5179.
- [3] M. Ferrari, *Nat. Rev. Cancer*, 5, (2005), 161–171.
- [4] A. A. Hwang, et al. *Small*, 11, (2015), 5066–5078.
- [5] Y. Tian, et al. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 6, (2014), 12038–12045.
- [6] H. Li, et. al., *Anal. Chem.*, 87, (2015), 3736-3745.

## APLICACIONES BIOANALÍTICAS PARA LA IDENTIFICACIÓN DE MECANISMOS INVOLUCRADOS EN EL SÍNDROME PROGÉRICO DE HUTCHINSON-GILFORD

*Pablo Cabezas-Sanchez<sup>1\*</sup>, Jose Rivera-Torres<sup>2</sup>, Vicente Andres<sup>2</sup>, Jose L.Luque-Garcia<sup>1</sup>*

<sup>1</sup>*Departamento de Química Analítica, Facultad Ciencias Químicas, Universidad Complutense de Madrid, Av. Complutense s/n, 28040, Madrid*

<sup>2</sup>*Centro Nacional de Investigaciones Cardiovasculares, Calle Melchor Fernández Almagro 3, 28029, Madrid*

pablo.cabezas@ucm.es

El síndrome de envejecimiento prematuro, también conocido como Hutchinson-Gilford (HGPS) o Progeria, es una enfermedad rara causada por un trastorno genético, que se desarrolla en los primeros años de vida. Como consecuencia, los pacientes de Progeria sufren muerte temprana debida generalmente a problemas cardiovasculares.

La causa de esta enfermedad tiene su origen en una mutación llamada G608G en el gen LMNA que codifica la síntesis de las proteínas Lamina A y C. Estas proteínas se encuentran en el núcleo celular y constituyen la base para mantener la estructura de las células. Una acumulación de pre-Lamina A (progerina), proteína anómala derivada de dicha mutación, provoca la desestabilización del núcleo y, como consecuencia, múltiples alteraciones celulares, anomalías estructurales, daños en el material genético, senescencia, etc., lo que provoca el desarrollo de la enfermedad y como consecuencia última, la muerte del individuo. Algunos de los síntomas más característicos de esta enfermedad son: deficiencia en el crecimiento, pérdida de grasa corporal y de cabello, rigidez de coyunturas, dislocación de caderas, piel seca, arrugas, pecho estrecho, abdomen abultado, rango de movimiento limitado, arterioesclerosis, enfermedades cardiovasculares e infarto.

A día de hoy, no se conoce tratamiento para mitigar los efectos provocados por esta patología. Es por esto que nuestro principal objetivo ha sido profundizar en los mecanismos moleculares asociados a HGPS, con objeto de identificar posibles dianas terapéuticas que permitan tratar dicha enfermedad para mitigar y/o ralentizar sus efectos. Para ello, hemos empleado la espectrometría de masas en combinación con una técnica de proteómica cuantitativa basada en marcaje metabólico (SILAC) que nos ha permitido la comparación de la expresión proteica entre fibroblastos obtenidos a partir de individuos sanos frente a fibroblastos de pacientes con Progeria.

Los resultados obtenidos nos han permitido la identificación por primera vez de una disfunción mitocondrial en los pacientes de Progeria. Se ha observado una desregulación de proteínas involucradas en la producción de ATP, el consumo de oxígeno, la formación de complejos mitocondriales o la habilidad de crecimiento mitocondrial en células progéricas en comparación con fibroblastos de pacientes sanos.

Los resultados obtenidos han abierto una nueva puerta al empleo de terapias focalizadas a la mejora de la función mitocondrial de estos pacientes, con objeto de mejorar las anomalías observadas en ellos y, por tanto, los síntomas de la enfermedad.

**SESION 4:**  
**FRONTERA EN LA CIENCIA DE**  
**MATERIALES**



## MULTICATION METAL-ORGANIC FRAMEWORKSWITH ATOMIC AND MESOSCOPIC ARRANGEMENT

C. Castillo-Blas<sup>\*</sup>,<sup>1</sup> V. A. de la Peña-O'Shea,<sup>2</sup> I. Puente-Orench,<sup>3,4</sup> E. Gutiérrez-Puebla,<sup>1</sup> F. Gándara,<sup>1</sup> Á. Monge<sup>1</sup>

<sup>1</sup>The Materials Science Factory, Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid – CSIC, Sor Juana Inés de la Cruz 3, Madrid 28049, Spain

<sup>2</sup>IMDEA Energy Institute, Móstoles Technology Park, Av. Ramón de la Sagra 3, 28935 Móstoles, Madrid, Spain.

<sup>3</sup>Instituto de Ciencia de Materiales de Aragón, Pedro Cerbuna 12, 50009 Zaragoza, Spain

<sup>4</sup>Institut Laue Langevin, 71Av. des Martyrs, 38042 Grenoble, France

castillo@icmm.csic.es

Multimetallic metal-organic frameworks (MOFs) have received a great interest in the past few years because they might exhibit different and/or enhanced properties, compared to their single-metal counterparts [1]. Herein we present a series of multimetallic MOFs where we can control the composition and the occupancy of the metal sites without modifying the structure and the topology. Zinc, cobalt, manganese and calcium are combined in different molar ratios to synthesize twenty new compounds composed of 2, 3 or 4 different cations. The characterization of these materials involves the combination of different techniques including single crystal X-ray diffraction, neutron powder diffraction, electron microscopy, and energy-dispersive X-ray spectroscopy. The use of these techniques allows us to determine a mesoscopic arrangement in some of the compounds, and to determine various possible atomic arrangements of the metal cations within the MOF secondary building units.

### Referencias:

- [1] Aguirre-Diaz, L. M. et al. *J. Am. Chem. Soc.* 2015, 137, 6132  
[2] Castillo-Blas, C. et al. *ScienceAdvances*. 2017- In press

## SÍNTESIS, CARACTERIZACIÓN Y PROPIEDADES OPTOELECTRÓNICAS DE ÓXIDOS DE LA SERIE HOMÓLOGA $Zn_kIn_2O_{k+3}$

*Javier García Fernández<sup>1</sup>, Julio Ramírez Castellanos<sup>1</sup>, José María González Calbet<sup>1</sup>*

<sup>1</sup>*Departamento de Química Inorgánica, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Complutense de Madrid, 28040, Madrid*

javgar07@ucm.es

El estudio de los óxidos conductores transparentes (TCO) es un gran campo de investigación, debido a sus aplicaciones como electrodos transparentes en transistores, pantallas planas, células solares, sensores... etc [1]. La mayor parte de las investigaciones actuales están dirigidas a la obtención de nuevos TCO's que optimicen la conductividad (1000- 5000 S/cm) y transparencia (85 – 95% en la región visible) del ITO comercial (Indium Tin Oxide), y con menores costes de producción. En este sentido, el sistema  $Zn_kIn_2O_{k+3}$  parece ser uno de los mejores candidatos. Moriga y col [2] publicaron el descubrimiento de 9 series homólogas en este sistema.

Estas fases ternarias se obtienen, en condiciones de equilibrio termodinámico, a partir de los 1100 °C por reacción en estado sólido del  $In_2O_3$  y el ZnO. El estudio estructural y microestructural a partir de la información obtenida mediante difracción de rayos X (XRD), espectroscopia Raman, difracción de electrones de área seleccionada (SAED) y microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM) (Figura 1), permite describir estas estructuras como un empaquetamiento ordenado de capas de octaedros de  $InO_2^-$ , que comparten aristas con bloques de composición  $(InZn_k)O_{k+1}^+$  a lo largo del eje c, donde los átomos de indio y zinc se sitúan en bipirámides trigonales y tetraedros, respectivamente (Figura 2).

Este estudio estructural se hace imprescindible para entender estos materiales, cuyas propiedades varían en función del valor de k, lo que resulta de gran interés desde el punto de vista de las aplicaciones, ya que permite ajustar dichas propiedades en función de las necesidades variando la proporción de Zn en el material.

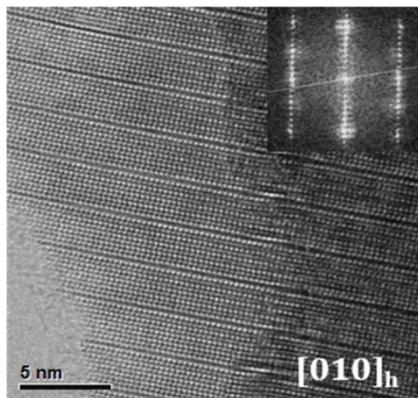


Figura 1. Imagen HRTEM y correspondiente FFT

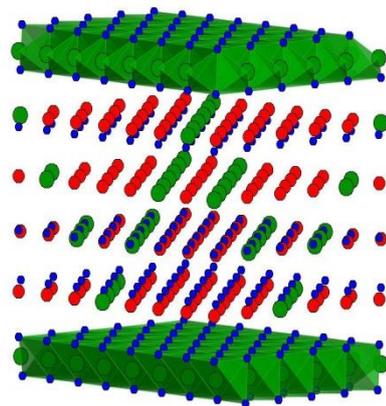


Figura 2. Modelo estructural propuesto para la serie  $Zn_kIn_2O_{k+3}$

### Referencias:

- [1] X. Yu, et al. *Metal oxides for optoelectronic applications*, *Nature Materials*, 15, (2016), 383–396  
 [2] T. Moriga, et al. *Phase Relationships and Physical Properties of Homologous Compounds in the Zinc Oxide-Indium Oxide System*, *J. Am. Ceram. Soc.*, 81, (1998), 1310-1316.

## NUEVOS MIEMBROS DE LA SERIE HOMÓLOGA DE RUDDLESDEN- POPPER BASADOS EN Co/Fe COMO CÁTODOS PARA IT-SOFC

Pilar Padilla<sup>1,\*</sup>, Ulises Amador<sup>2</sup>, Elena Arroyo<sup>1</sup>, Khalid Boulahya<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Departamento Química Inorgánica, Facultad Ciencias Químicas, Universidad Complutense de Madrid, 28040 Madrid, España

<sup>2</sup>Departamento Química, Universidad San Pablo Ceu, 28668 Madrid, España

mppencinas@ucm.es

Los óxidos con estructura perovskita y fórmula  $ABO_3$ , donde A y B son metales, son de los conductores mixtos más ampliamente estudiados. Debido a su gran capacidad para acomodar distintos cationes en la estructura, estas características permiten utilizarlos como cátodos en pilas SOFC.

La habilidad de la perovskita cúbica ( $ABO_3$ ) y de la estructura cloruro sódico (AO) para intercrecer en la dirección [001] con la composición  $A_{n+1}B_nO_{3n+1}$  permite generar capas de perovskitas en dos dimensiones. La flexibilidad de la estructura perovskita puede dar lugar a la existencia de varios tipos de series homólogas ya sea por cambios en la composición aniónica o catiónica. En este caso, la serie Ruddlesden-Popper con fórmula general  $A_{n+1}B_nO_{3n+1}$ , donde A es un alcalino-térreo o lantánido y B un metal de transición, ha sido reportada para la variación de composición catiónica.

La excelente estabilidad química y térmica de los óxidos de cobaltita y ferrita en las series Ruddlesden-Popper, les hacen materiales muy atractivos como cátodos para IT-SOFC.

Con este propósito, hemos preparado y estudiado nuevos miembros de la serie Ruddlesden-Popper  $(Sm,Sr)_{n+1}(Co,Fe)_nO_{3n+1}$ . En este trabajo presentamos la caracterización estructural, las propiedades electroquímicas y los cálculos DFT, además del estudio del efecto que produce dopar con hierro la conductividad eléctrica, la compatibilidad electroquímica y en el rendimiento electroquímico.

### Referencias:

[1] S.N. Ruddelsden, P. Popper, *Acta Cryst.* 10, (1957) 538. *Acta Cryst.* 11, (1958) 54–55

[2] K. Boulahya, M. Hassan, D.M. Gil, J. Romero, A.G. Herrero, S. Garcia, U. Amador, *Journal of Materials Chemistry A*, 3 (45), (2015) 22931-22939.

[3] K. Boulahya, D. Muñoz Gil, M. Hassan, S. García Martín and U. Amador. *Dalton Trans.*, 46, (2017) 1283-1289

## OXIDACIÓN ELECTROQUÍMICA DE CUPRATOS SUPERCONDUCTORES

*Irene Herrero Anzorregui<sup>1\*</sup>, Emilio Morán Miguélez<sup>1</sup> y Miguel Ángel Alario y Franco<sup>1</sup>*

<sup>1</sup>Dpto. Química Inorgánica. Fac. Ciencias Químicas. UCM. Avda. Complutense s/n. 28040. Madrid.

ihansorregui@ucm.es

Es bien sabido que los cupratos con propiedades superconductoras requieren de un proceso de oxidación posterior a la síntesis para alcanzar el estado diamagnético perfecto [1]. Existen diversas vías de oxidación tales como la oxidación en corriente de oxígeno u ozono a presión ambiente y temperatura moderada, la oxidación química en presencia de disoluciones oxidantes, la oxidación en condiciones de alta presión y alta temperatura mediante descomposición de  $\text{KClO}_3$  o mediante oxidación electroquímica. Esta última vía es la que estamos poniendo en práctica en este trabajo.

La oxidación electroquímica consiste en la aplicación de una diferencia de potencial o de una intensidad de corriente en el entorno de una celda electroquímica de tres electrodos. En el electrodo de trabajo se coloca una pastilla sinterizada del material que se desea oxidar. El electrodo auxiliar es una lámina de platino de  $5\text{cm}^2$  y el de referencia el estándar  $\text{HgO}/\text{Hg}$ . El electrolito ha de ser una disolución oxidante. La más utilizada es  $\text{KOH}$  1M pero, en el caso de materiales que puedan descomponerse, puede utilizarse un medio orgánico como dimetilsulfóxido.

En este trabajo estamos centrados en la oxidación del  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  (estudiado en la literatura pero que tomamos como punto de partida) [2],  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$  y  $\text{M}_{0.3}\text{Cu}_{0.7}\text{Sr}_2\text{RECu}_2\text{O}_{8-y}$ , siendo M=metal de transición y RE=tierra rara. La oxidación de estos materiales tiene una repercusión directa no solo en sus propiedades físicas (transición de antiferromagnético a diamagnético o de semiconductor a resistencia nula) sino también en su estructura [3]. Por tanto, en este estudio estamos centrados en la síntesis, sinterización y oxidación de los materiales mencionados y la posterior caracterización estructural y de sus propiedades mediante las siguientes técnicas: difracción de rayos X, microscopía electrónica de transmisión y de barrido, difracción de neutrones, espectroscopía fotoelectrónica de rayos X y medidas de resistencia eléctrica y de susceptibilidad magnética.

### Referencias:

- [1] A. Chroneos et al. *J. Alloys Comp.* 494, (2010), 190
- [2] J. C. Grenier et al. *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* 1, (1996), 233.
- [3] R. J. Cava et al. *Phys C.* 165, (1990), 419.

## CARACTERIZACIÓN DEL GEL C-S-H MEDIANTE EL ESTUDIO DE LAS RELACIONES Ca/Si TEÓRICA Y EXPERIMENTAL

*Martín-Garrido, M<sup>1,\*</sup>, Martínez-Ramírez, S.<sup>1</sup>*

<sup>1</sup>*Instituto de Estructura de la Materia (IEM-CSIC), C/Serrano 121, 28006, Madrid*

moises.martin@iem.cfmac.csic.es

El componente principal que resulta de la hidratación del cemento es un compuesto de naturaleza amorfa denominado silicato cálcico hidratado (gel C-S-H<sup>†</sup>), cuya estructura es parecida a la de los minerales tobermorita y jenita. Sin embargo, mientras que este compuesto no presenta una estequiometría bien definida, los otros dos minerales sí la poseen: Ca<sub>5</sub>Si<sub>6</sub>O<sub>16</sub>(OH)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O para la tobermorita y Ca<sub>9</sub>Si<sub>6</sub>O<sub>18</sub>(OH)<sub>6</sub>·8H<sub>2</sub>O para la jenita. Estos dos minerales presentan una relación Ca/Si de 0.83 y 1.5 respectivamente, mientras que la del gel C-S-H es variable y oscila entre 0.5 y 2.1.<sup>1</sup>

Existen varios métodos para llevar a cabo la síntesis del gel C-S-H, los cuales pueden resumirse en dos grupos: a) Métodos por reacción directa entre una fuente de calcio y otra de silicio con exceso de agua, y b) Método de la hidratación de silicato cálcico.<sup>2</sup> El primer grupo es muy amplio y aquí se distinguen el método hidrotermal,<sup>3</sup> el mecanoquímico<sup>4</sup> y el de la doble descomposición.<sup>5</sup> De acuerdo a Grangeon et al.<sup>3</sup>, la estructura del gel C-S-H puede presentar variaciones dependiendo del método por el que se haya sintetizado, y los resultados no son extrapolables de un método de síntesis a otro. Además, a pesar de que muchos autores determinan la relación Ca/Si teórica del gel C-S-H a partir de las cantidades de los materiales de partida añadidas para su síntesis, no todos determinan la relación Ca/Si real del mismo. Estos dos hechos unidos a la propia variabilidad, inherente al gel C-S-H, hacen que sea difícil explicar las modificaciones que pueden tener lugar en la estructura de este compuesto.

En el presente trabajo se ha llevado a cabo la síntesis, mediante el método de la doble descomposición, de muestras de gel C-S-H con diferentes relaciones Ca/Si, y la posterior determinación de la relación Ca/Si real mediante espectroscopía de emisión por plasma de acoplamiento inductivo (ICP-OES). La microestructura de estas muestras fue estudiada mediante técnicas espectroscópicas tales como la espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR) y la espectroscopía Raman.

Asimismo, una nueva metodología fue llevada a cabo para determinar la relación Ca/Si, la cual consiste en la eliminación del agua que se encuentra unida física y químicamente al gel C-S-H. Este proceso consiste en el calentamiento de la muestra a elevadas temperaturas y el posterior estudio de los productos obtenidos por técnicas espectroscópicas.

### Referencias:

- [1] B. Lothenbach, A. Nonat, *Cem. Concr. Res.*, 78, (2015), 57-70.
- [2] E. Cappelletto, S. Borsacchi, M. Geppi, F. Ridi, E. Fratini, P. Baglioni, *J. Phys. Chem. C.*, 117, (2013), 22947-22953.
- [3] S. Grangeon, F. Claret, C. Lerouge, F. Warmont, T. Sato, S. Anraku, C. Numako, Y. Linard, B. Lanson, *Cem. Concr. Res.*, 52, (2013), 31-37.
- [4] F. Saito, G. Mi, M. Hanada. *Solid State Ionics*, 101-103, (1997), 37-43.
- [5] J.J.F. Chen, J.J. Thomas, H.F.W. Taylor, H. M. Jennings. *Cem. Concr. Res.*, 34, (2004), 1499-1519.

<sup>†</sup> **Notación de la Química del Cemento: C=CaO, S=SiO<sub>2</sub>, H=H<sub>2</sub>O.**

## SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES DE OXICARBURO DE SILICIO DERIVADOS DE POLÍMEROS PRECERÁMICOS

*Laura Pascual Pascual\**, *Luis Pascual López*

*Instituto de Cerámica y Vidrio, CSIC. C/Kelsen, 5, 28049. Campus de Cantoblanco, Madrid*

*laura.pascual@icv.csic.es*

Los materiales vitrocerámicos de oxicarbono (SiOCs) y oxinitruro de silicio (SiNCs) han recibido gran atención debido a sus aplicaciones en campos tan diversos como la energía, los biomateriales o la catálisis. Uno de los métodos de preparación de este tipo de materiales es la pirólisis, en atmósfera inerte o reactiva, de polímeros precerámicos como polisiloxanos, policarbosilanos o polisilazanos (PDCs). Esta metodología permite obtener piezas de forma compleja, tanto densas como porosas así como recubrimientos protectores. La composición y las propiedades de estos materiales pueden ser modificadas mediante la adición de fillers cerámicos que facilitan el proceso de pirólisis y les confieren propiedades específicas según su aplicación<sup>1, 2</sup>. Como fillers se utilizan nanopartículas cerámicas, que pueden ser inertes (filler pasivos) o ser capaces de reaccionar con la matriz SiOC/SiOCN o con la atmósfera (fillers activos)<sup>3</sup>.

El proceso de ceramización de los PDCs consta de dos etapas: el curado y la pirólisis. El proceso de curado, que puede ser térmico o catalizado, se realiza en torno a 200-300 °C y tiene por objeto conformar las piezas y aumentar el rendimiento cerámico del proceso global. La etapa de pirólisis se lleva a cabo a temperaturas superiores a 1000°C. La etapa de pirólisis se lleva a cabo a temperaturas superiores a 1000°C y durante la misma se elimina la parte orgánica del PDC y se forma el material cerámico, generalmente amorfo.

El objetivo de este trabajo es la preparación y caracterización de materiales cerámicos SiOC y SiOC + nanopartículas, densos y porosos, preparados por pirólisis de polisiloxanos comerciales.

Con el objetivo de optimizar las condiciones experimentales de preparación de los materiales se han estudiado las cinéticas de los procesos de curado y pirólisis utilizando técnicas de análisis térmico como DSC y ATD/TG. Los parámetros cinéticos de la reacción de curado así como de las sucesivas etapas que ocurren durante la pirólisis se han determinado utilizando modelos cinéticos isoconversionales. Los cambios estructurales y microestructurales que se producen durante el tratamiento térmico del polímero se han investigado empleando técnicas de caracterización como FTIR, Raman, <sup>29</sup>Si y <sup>13</sup>C-RMN y MEB.

Basados en estos estudios, se han preparado piezas cilíndricas de diversos materiales SiOC y SiOC + nanopartículas. Estos materiales se han caracterizado desde el punto de vista estructural y microestructural por difracción de rayos X, espectroscopías FTIR, Raman, <sup>29</sup>Si y <sup>13</sup>C-RMN y MEB. Las propiedades mecánicas, propiedades ópticas y resistencia frente a la oxidación se han estudiado por nanoindentación, reflectancia IR y ATD/TG.

### Referencias:

[1] P. Colombo, E. Bernardo, P. Parciannelo. J. Eur. Ceram. Soc., 33 (2013) 453-469

[2] E. Ionescu, C. Terzioglu, C. Linck, J. Kaspar, A. Navrostky, R. Riedel. J. Am. Ceram. Soc., 96 [6] (2013) 1899-1903

[3] P. Greil. J. Korean Ceram. Soc., 49 [4] (2012) 279-286

**SESION 5:**  
**ACTUALIDAD EN QUÍMICA FÍSICA**



## Revealing the Pressure of Chemical Entities

Álvaro Lobato<sup>1\*</sup>, Jose Manuel Recio<sup>2</sup>, Mercedes Taravillo<sup>1</sup> y Valentín G. Baonza<sup>1</sup>

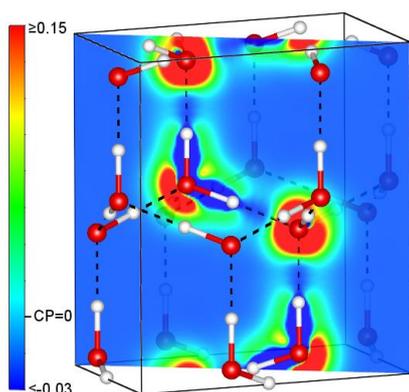
<sup>1</sup> MALTA-Consolider Team, Departamento Química-Física I, Facultad Ciencias Químicas, Universidad Complutense de Madrid, Av. Complutense s/n, 28400, Madrid (España)

<sup>2</sup> MALTA-Consolider Team, Departamento Química-Física y Analítica, Facultad Ciencias Químicas, Universidad de Oviedo, Av. Julián Clavería 8, 33006, Oviedo (España)

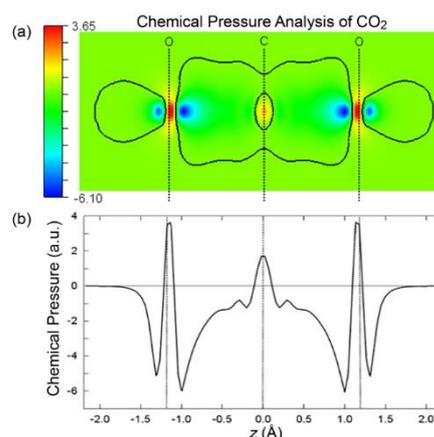
a.lobato@ucm.es

Chemical bond has an undeniable reality to chemists, its definition has been developed through paradigms and the formulation of more and more sophisticated theories. From Lewis' picture in 1916 to recent topological analysis of the electronic wavefunction, and through extensive developments within Pauling's view of *The Nature of Chemical Bond*<sup>1</sup> our understanding of how and why chemical elements are linked in molecules and solids has progressively improved. Nevertheless, almost a century later, characterization of bonding interactions in molecules and solids still rely on the influence of the atomic size on the physical properties of a chemical structure. A number of elusive concepts and intuitive trends such as 'hard' and 'soft' atoms or 'van der Waals space is the most easily compressed' have been generally invoked to explain a wide variety of properties.

In this contribution, we show how a new formalism based on the definition of the pressure of the chemical interactions (chemical pressure)<sup>2</sup> is able to solve some of the mentioned misconceptions both in an exhaustive and quantitative manner. Through the analysis of prototype covalent (diamond and graphene), molecular (CO<sub>2</sub> and ice Ih), metallic (Na, As, Sb, Bi) and ionic (NaCl) crystals we review the different chemical interactions showing that chemical pressure formalism can reconcile the intuitive chemical theories such as the free electron model or the valence shell electron pair repulsion theory (VSEPR). Our results reveals that atomic cores are associated with high positive chemical pressure regions whereas bonding and lone pair electrons are associated with high and moderate negative chemical pressure, respectively. Furthermore, by studying LiX (X=F, Cl, Br) compounds we show that the chemical pressure formalism can define elusive concepts establish in traditional theories of solid state chemistry (i.e Pauling theory) such as ionic sizes and electronegativity.



Chemical pressure analysis of Ice-I<sub>h</sub>. A (1-10) cross-section of the CP map is shown containing O-H covalent bonds and H...O hydrogen bonds. Red and white spheres indicate oxygen and hydrogen atoms, respectively.



Chemical pressure analysis of CO<sub>2</sub> molecule. Black Line represent the zero-pressure isobar. Blue regions are associated with highly negative pressure, whereas red zones correspond to highly positive pressure.

### References:

- [1] L. Pauling. *The Nature of the Chemical Bond*. (Cornell University Press Ithaca, NewYork, 1939)  
 [2] D. C. Fredrickson, *J. Am. Chem. Soc.* **133**, (2011), 10070.

## SOLIDS AT EXTREME PRESSURE CONDITIONS

*Adrián Andrada-Chacón\**, Valentín García Baonza, Javier Sánchez-Benítez

*MALTA-Consolider Team, Departamento Química-Física I, Facultad Ciencias Químicas, Universidad Complutense de Madrid, Av. Complutense s/n, 28400, Madrid (España)*

a.andrada@ucm.es

The use of high pressure as a tool for the characterization of different inorganic materials has experienced a very significant increase in last decades, being considered today as a strategy with undeniable potential. Moreover, the instrumental development associated to high pressure techniques enables nowadays the implementation of extreme pressure and temperature conditions in a large number of characterization techniques commonly used in solid state chemistry and condensed matter science. High pressure provides an extremely powerful means of probing the relationship between structure and properties, which is necessary for a better understanding of the underlying phenomena and also, for the improved design of materials.

In this contribution, some examples of high pressure characterization of various kind of solids will be presented, being focused specially on different layered materials as well as some perovskite oxides. In all cases, high pressure is combined with a wide variety of experimental techniques such as X-rays and neutrons diffraction, Raman spectroscopy, electrical resistance and magnetic measurements.

Solids with layered structure have attracted an enormous interest over the last years, mainly due to the strong anisotropy derived from their layered structure. Graphite constitutes an archetypical layered material and its study is essential to understand the effect of anisotropy on the transport properties of other layered materials. As we will show, the combination of Raman spectroscopy and electrical resistance measurements carried out under non-hydrostatic stress reveals a direct correlation between the transport properties and the concentration of structural defects in this system<sup>1</sup>.

Furthermore, other layered materials such as transition metal dichalcogenides (TMDs) with MX<sub>2</sub> stoichiometry should be highlighted. They have acquired during last years an extremely large interest due to their interesting physical properties and phenomena<sup>2</sup>. As an example, we present in this contribution some results for HfSe<sub>2</sub> obtained by means of Raman spectroscopy and X-ray diffraction under high pressure and low temperature conditions.

Finally, some oxide perovskites such as the RCu<sub>3</sub>Mn<sub>3</sub>FeO<sub>12</sub> series are of great interest due to the existence of ferromagnetic order at or above room temperature, presenting good magnetoresistive properties. In this case, the tuning of the magnetic properties found by the effect of the chemical pressure or internal pressure<sup>3</sup> can also be modulated by the application of external pressure, simulating a pressure controlled magnetic sensor behavior.

To conclude, the use of high pressure conditions in the characterization of different inorganic solids provides valuable information closely linked to the structure-property relationship, which in many cases also leads to the discovery of new phenomena and features with potential application.

### References:

[1] A. Andrada-Chacón, V.G. Baonza, J. Sánchez-Benítez, *Carbon*, 113, (2017), 205.

[2] S. Manzeli, D. Ovchinnikov, D. Pasquier, O.V. Yazyev, A. Kis, *Nature Reviews Materials*, 2, (2017), 17033.

[3] P. Kayser, M.J. Martínez-Lope, M. Retuerto, J. Sánchez-Benítez, M.T. Fernández-Díaz, J.A. Alonso, *Dalton Transactions*, 41, (2012), 10670.

## LA ESPECTROSCOPIA RAMAN: UNA “ALIADA” DE LAS CIENCIAS DE LA TIERRA Y EL PATRIMONIO CULTURAL

*Ana Isabel Casado<sup>1\*</sup>, Álvaro Lobato<sup>2</sup>, Mercedes Taravillo<sup>2</sup> y Valentín G. Baonza<sup>1,2</sup>*

<sup>1</sup>*Instituto de Geociencias (UCM-CSIC), C/ José Antonio Novais 12, 28040 Madrid.*

<sup>2</sup>*MALTA-Consolider Team, Dpto. de Química Física I, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Complutense de Madrid, Av. Complutense s/n, 28040 Madrid.*

acasadogomez@ucm.es

La espectroscopía Raman es una poderosa herramienta para la caracterización química y estructural atómico-molecular de todo tipo de materiales, cualquiera que sea su estado, siempre que este material posea una serie de reglas de simetría y que su respuesta Raman no se vea oculta por otros fenómenos de mayor intensidad como la fluorescencia. La espectroscopía Raman se basa en el análisis de la luz dispersada por el material cuando éste se ilumina con un haz de luz monocromática. Las transiciones entre niveles de energía vibracionales de las moléculas que componen dicho material, generan los espectros Raman que son característicos de cada entidad.

Esta técnica se considera no destructiva ya que, mediante un adecuado control de la intensidad de la luz incidente, se consigue no producir alteración alguna sobre la muestra a estudiar. Cuando el material que se desea estudiar no puede ser alterado por su valor científico, cultural y/o económico (como pueden ser fósiles, meteoritos, materiales pictóricos, etc.), la espectroscopía Raman ofrece un análisis composicional a la vez que mantiene la integridad de estos materiales únicos. La obtención de espectros Raman es “rápida”, en ocasiones basta con unos pocos segundos, y requiere de poca cantidad de muestra. Esto unido a que la obtención de espectros Raman no precisa de una preparación previa de la muestra a analizar, ha favorecido el desarrollo de espectrómetros portables para su uso en el trabajo de campo. Así, los espectrómetros portables se utilizan para el análisis de minerales en el campo y en cuevas, y de pigmentos de frescos y pinturas rupestres [1] que no pueden ser transportados, entre otros. Cabe destacar también que en las próximas misiones a Marte de la NASA (*National Aeronautics and Space Administration*) y la ESA (*European Space Agency*) se emplearán espectrómetros Raman para la caracterización de los materiales geológicos de la superficie de ese planeta [2]. Por otro lado, si el espectrómetro Raman es acoplado a un microscopio confocal, se consigue una gran precisión espacial tanto en el plano como en la vertical, pudiéndose caracterizar superficies concretas y pequeñas dentro de una superficie heterogénea [3]. Además, la espectroscopía Raman permite el estudio de materiales pétreos mediante láminas delgadas. En estas láminas petrográficas se pueden diferenciar distintos componentes minerales, así como inclusiones fluidas [4] que quedan atrapadas en la estructura de los minerales y cuya composición aporta información de sus condiciones de formación. Por último, en lo que se refiere al patrimonio cultural, la espectroscopía Raman confocal puede ser utilizada, por ejemplo, para caracterizar los pigmentos de incunables y policromías de estatuas para su restauración y/o conservación [5].

Por todo lo expuesto, la espectroscopía Raman está logrando posicionarse como una gran herramienta para la caracterización estructural de los materiales de estudio en las Ciencias de la Tierra y en el Patrimonio Cultural.

### Referencias:

- [1] A. Hernanz, J.M. Gavira-Vallejo, J.F. Ruiz-López, S. Martín, A. Maroto-Valiente, R. Balbín-Behrmann, M. Menéndez, J.J. Alcolea-González. *Journal of Raman Spectroscopy*, 43, (2012), 1644-1650.
- [2] F. Rull, S. Maurice, I. Hutchinson, A. Moral, C. Perez, C. Diaz, M. Colombo, T. Belenguer, G. Lopez-Reyes, A. Sansano, O. Forni, Y. Parot, N. Stiebig, S. Woodward, C. Howe, N. Tarcea, P. Rodriguez, L. Seoane, A. Santiago, J-A. Rodriguez-Prieto, J. Medina, P. Gallego, R. Canchal, P. Santamaría, G. Ramos, J.L. Vago, *Astrobiology*, 17, (2017), 627–654.
- [3] T. Dieing, O. Hollricher, J. Toporski. *Confocal Raman Microscopy*, Springer, (2010) 288pp.
- [4] M.L. Frezzotti, F. Tecce, A. Casagli, *Journal of Geochemical Exploration*, 112 (2012), 1-20.
- [5] M.C. Caggiani, A. Cosentino, A. Mangone. *Microchemical Journal*, 129, (2016), 123-132.

## Slice imaging of the UV photodissociation of CH<sub>2</sub>BrCl from the maximum of the first absorption band

*D. V. Chicharro<sup>1\*</sup>, S. Marggi Poullain<sup>1</sup>, J. González-Vázquez<sup>2</sup> and L. Bañares<sup>1</sup>*

<sup>1</sup>*Departamento de Química Física I, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Complutense de Madrid, 28040 Madrid, Spain*

<sup>2</sup>*Departamento de Química and Institute for Advanced Research in Chemistry, Módulo 13, Universidad Autónoma de Madrid, 28049 Madrid, Spain*

d.vacas@ucm.es

Photochemistry of halomethanes has attracted significant interest due to their role in atmospheric chemistry and their adverse impact on the ozone depletion from the Earth's ozone layer<sup>1</sup>. In contrast to monohalomethanes, photochemistry of dihalomethanes, such as bromochloromethane, has been rather scarcely investigated due to the increasing complexity in their absorption spectrum as well as the greater number of electronic states and dissociation pathways.

Bromochloromethane presents a first absorption band covering the 270-190 nm range with a maximum at 203 nm (so called A-band) associated to the  $\sigma^*(\text{C-Br}) \leftarrow n(\text{Br})$  transition and a second absorption band rising at 190 nm assigned to the  $\sigma^*(\text{C-Cl}) \leftarrow n(\text{Cl})$ <sup>2</sup>. Its photodissociation dynamics has been previously studied in the red edge of the A-band –between 233 nm and 266 nm– as well as at 193 nm<sup>3-6</sup>. In the first<sup>3,5</sup>, the measured translational energy distributions presented one single contribution for Br\*(<sup>2</sup>P<sub>1/2</sub>) channel assigned to the dissociation through the 3A'/4A' excited states while two different contributions were observed for the Br(<sup>2</sup>P<sub>3/2</sub>). A more recent study<sup>6</sup> reports however three different contributions for the Br(<sup>2</sup>P<sub>3/2</sub>). Although reactions pathways were proposed, some aspects of the dissociation mechanisms have remained unclear for the Br(<sup>2</sup>P<sub>3/2</sub>) channel. In addition, the photodissociation dynamics has never been studied around the maximum of the A-band.

We report here a study on the CH<sub>2</sub>BrCl photodissociation dynamics around the maximum of the A-band<sup>7</sup> at 203 and 210 nm combining the slice imaging technique with probe detection of bromine-atom fragments, Br\*(<sup>2</sup>P<sub>1/2</sub>) and Br(<sup>2</sup>P<sub>3/2</sub>). High level ab initio calculations have been performed to elucidate the dissociation mechanisms taking place. The experimental results will be presented in terms of translational energy distributions and fragment angular distributions in conjunction with the computed absorption spectrum and potential energy curves. The complex reaction pathways and dissociation dynamics will be discussed considering also the comparison with previous reported results at longer wavelengths.

### References:

- [1]. C. E. Jones and L. J. Carpenter, Environmental science & technology 39, 6130 (2005).
- [2]. S. Sander, R. Friedl, J. Barker, D. Golden, M. Kurylo, P. Wine, J. Abbatt, J. Burkholder, C. Kolb and G. Moortgat, jpldataeval. jpl. nasa. gov.
- [3]. W. S. McGivern, R. Li, P. Zou and S. W. North, The Journal of Chemical Physics 111, 5771 (1999).
- [4]. P. Zou, W. Sean McGivern and S. W. North, Physical Chemistry Chemical Physics 2, 3785 (2000).
- [5]. J. Zhou, K. C. Lau, E. Hassanein, H. Xu, S. X. Tian, B. Jones and C. Y. Ng, J Chem Phys 124, 034309 (2006).
- [6]. Q. Li, R. Zhu, J. Lu, X. Zhang and B. Tang, J Chem Phys 140, 034303 (2014).
- [7]. D. V. Chicharro, S. Marggi-Poullain, J. GonzálezVázquez and L. Bañares, J. Chem. Phys., in press (2017).

## Femtosecond predissociation dynamics of ethyl iodide from the origin of the B band

*M. L. Murillo-Sánchez<sup>1\*</sup>, M. E. Corrales<sup>1</sup> and L. Bañares<sup>1</sup>*

<sup>1</sup>*Departamento de Química Física I, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Complutense de Madrid, 28040 Madrid, Spain*

[martamur@ucm.es](mailto:martamur@ucm.es)

Time-resolved photodissociation dynamics of ethyl iodide (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>I) on the second absorption band (the *B* band) have been investigated at 201.19 nm by femtosecond pump-probe velocity map ion-imaging spectroscopy. Results are reported in comparison with methyl iodide (CH<sub>3</sub>I) at the same excitation wavelength in order to investigate molecular structure (alkyl radical) effects on the time-resolved predissociation dynamics of alkyl iodides in the *B* band.

It is well known that when CH<sub>3</sub>I is excited to the *B*-band, we leave the parent molecule in a 6s Rydberg state (mainly the <sup>3</sup>R<sub>1</sub>), which is characterized by a vibrational structure, and thus several vibrational modes can be populated depending on the excitation wavelength.<sup>1</sup> After excitation, the molecule dissociates because the vibrational levels of the Rydberg state are coupled with a purely dissociative surface (the <sup>3</sup>A<sub>1</sub> state belongs to the *A* band), coupling which have a great effect on the photodissociation dynamics and provides significant differences in predissociation lifetimes and final product distributions depending on the vibronic level to which the molecule is initially excited.<sup>2,3</sup>

In this work, we have studied ethyl iodide predissociation dynamics after excitation to the origin of the *B* band at 201.19 nm. Separate measurements of ion images of I(<sup>2</sup>P<sub>3/2</sub>) and I\*(<sup>2</sup>P<sub>1/2</sub>) by 2+1 resonant multiphoton ionization (REMPI) at around 304-306 nm, together with non-resonant multiphoton ionization of the ethyl (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>) radical at 800 nm, have demonstrated that the main channel that is open upon Rydberg excitation in the origin of the *B* band for C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>I is I\*(<sup>2</sup>P<sub>1/2</sub>)+C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>(ν), similarly to CH<sub>3</sub>I, and consequently the Φ\* quantum yield is close to unity.<sup>2</sup>

Measured ion images of I\*(<sup>2</sup>P<sub>1/2</sub>) and C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> fragments are analyzed to yield the corresponding speed and angular distributions as a function of delay time between the pump and probe laser pulses, and the anisotropy parameters found for the ethyl and I\* fragments correspond to a perpendicular transition. A predissociation time of about 1 ps has been found in this case that compares well with the 1.5 ps lifetime found for the origin of the *B* band in CH<sub>3</sub>I.<sup>2,3</sup> Surprisingly, the anisotropy parameters remain barely constant as delay time increases, on the contrary to the CH<sub>3</sub>I case,<sup>2,3</sup> which suggest that the rotational period of the molecule is shorter than the predissociation time, being this feature a significant difference between the two molecules.

### Referencias

- [1] J. C. Owruksy and A. P. Baronavski, *Chemical Physics Letters* **222** (4), 335-338 (1994).
- [2] G. Gitzinger, M. E. Corrales, V. Lorient, G. A. Amaral, R. d. Nalda and L. Bañares, *The Journal of Chemical Physics* **132** (23), 234313 (2010).
- [3] G. Gitzinger, M. E. Corrales, V. Lorient, R. de Nalda and L. Bañares, *The Journal of Chemical Physics* **136** (7), 074303 (2012).

