

# Programa de Doctorado Química Avanzada



## VIII Simposio Anual en Química Avanzada



FACULTAD DE  
CIENCIAS QUÍMICAS

### Libro de resúmenes



Nitrogeno



8 y 9 de julio de 2024

Patrocina

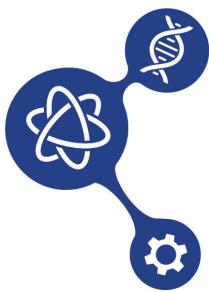


Fisher  
Scientific



PROQUINORTE  
close to you | cerca de ti





# FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS

---

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE MADRID

## Comité Organizador

Lourdes del Álamo

Beatriz Arévalo

Marlon H. Guerra Mutis

Sergio Triviño

# 8 de julio de 2024

9:00 – 9:20	RECOGIDA DE ACREDITACIONES
9:20 – 9:30	<b>APERTURA</b> Comisión Académica del Programa de Doctorado en Química Avanzada
<b>MODERADORES</b>	<b>Guillermo González y Noemí Encinas</b>
9:30 – 10:15	<b>CHARLA INVITADA</b> Centro Nacional de Microscopía Electrónica <b>Francisco Javier García García</b>
10:15 – 10:30	Libs-Based Metallic Nanoparticle Determination Assisted by Chemically Functionalized Glass Supports <b>Jafet Cárdenas Escudero</b>
10:30 – 10:45	Estudio de la Deformación Localizada en Aceros Inoxidables Irradiados Mediante Experimentos de Deformación in Situ en TEM <b>Silvia Guerra Rodríguez</b>
10:45 – 11:00	Design of Trimetallic Nanocrystals by Controlling Morphology and Elemental Distribution <b>Sergio Triviño Sánchez</b>
11:00 – 11:15	Tri-doped (Nd, Tm and Yb) Yttrium Orthovanadate Samples. Up-conversion Study from Photoexcitation at 808 and 980 nm <b>María Rapp Diez de la Cortina</b>
11:15 – 11:30	Selenium-Based Nanosystems as a Novel Tool Against Breast Cancer: Functional Evaluation by Omic Techniques <b>María del Pilar Buendía Nacarino</b>
11:30 – 11:45	Using Plasmon Nanoparticles for Sensing <b>Alfredo Casasnovas Melián</b>
11:45 – 12:00	Información Programa de Doctorado en Química Avanzada <b>Comisión Académica del Programa de Doctorado en Química Avanzada</b>
12:00 – 12:30	<b>COFFEE BREAK</b>
<b>MODERADORES</b>	<b>Álvaro Martínez y Miguel Tinoco</b>
12:30 – 12:45	Nuevos Compuestos Derivados del grupo Pirazol; Estudio de sus Propiedades Mesomórficas (LC) y Luminiscentes <b>Rosario Criado García</b>
12:45 – 13:00	Supramolecular Self-assembly of Diruthenium Based Oligomers <b>Lourdes del Álamo Rodríguez</b>
13:00 – 13:15	Evaluación de Exposición al Platino en Envases Alimentarios de Silicona <b>Miguel Klaiber Aboitiz</b>
13:15 – 13:30	Cleaner SOFC Electrodes: Optimizing Cathode Design for Improved Performance and Lower Cobalt Content <b>Mónica Chivite Lacaba</b>
13:30 – 13:45	Synthesis of Bisallenols and Dihydroxyallenynes for the Preparation of Complex Heterocycles via Gold Catalysis <b>Daniel San Martín Loubet</b>
13:45 – 14:00	Novel Metal-Organic Frameworks Based on Phosphonate Ligands: Synthesis, Characterization and Application <b>Rubén Serrano Nieto</b>

## 8 de julio de 2024

14:00 – 15:30	COMIDA
<b>MODERADORES</b>	<b>Sara Santiago y Sara Cembellín</b>
<b>15:30 – 15:45</b>	Bioherramientas Electroquímicas para Revolucionar el Diagnóstico Clínico <b>Victor Pérez Gines</b>
<b>15:45 – 16:00</b>	Uso de Herramientas de Inteligencia Artificial para la Optimización de Procesos de Tratamiento de Muestras, para la Identificación de Agentes Biológicos <b>Clara Antia García Herrero</b>
<b>16:00 – 16:15</b>	Supramolecular co-Polymerization of C <sub>3</sub> -Symmetrical Structures <b>Lucía López Gandul</b>
<b>16:15 – 16:30</b>	Desarrollo de Andamios Antimicrobianos y Antioxidantes a partir de Quitosano Modificado con Eugenol y Grupos Tiazolio <b>Carolina Muñoz Núñez</b>
<b>16:30 – 16:45</b>	Dynamic Porphyrin Cages with Exceptional Features for Host-Guest Chemistry <b>Allison Priscila Gia Belduma</b>
<b>16:45 – 17:00</b>	Hybrid Light Emitting Array for the Wireless Electroluminescent Analysis of Mycotoxins <b>Tamara Dolores Moya Cavas</b>

## 9 de julio de 2024

9:20 – 9:30	APERTURA
	Comité Organizador
<b>MODERADORES</b>	<b>Sara Cembellín y Almudena Inchausti</b>
	<b>CHARLA INVITADA</b>
<b>9:30 – 10:00</b>	Covalent Organic Frameworks: Electrocatalysis and Beyond <b>Marcos Martínez Fernández</b>
<b>10:00 – 10:15</b>	A Metal-Free Photocatalytic Strategy to Generate C(sp <sub>2</sub> )–C(sp <sub>2</sub> )–X Bonds Using a Nile Red Based COF <b>Diego García Matesanz</b>
<b>10:15 – 10:30</b>	Characterization of PLA and Ecovio Based Films Plasticized with Different Citric Acid Esters of Mono and Diglycerides (CITREMs) <b>Ignacio Mena Prado</b>
<b>10:30 – 10:45</b>	Amide-Linked Fluorinated Covalent Organic Framework for Hydrogen Peroxide Electrogeneration <b>Miguel Jiménez Duro</b>
<b>10:45 – 11:00</b>	Degradación de Tintes Orgánicos a Través de Semiconductores Poliméricos Nanoestructurados <b>José Sena Fernández</b>
<b>11:00 – 11:15</b>	Covalent Organic Frameworks Based on Multi-Component Synthesis for Photoconductivity <b>Marta Gordo Lozano</b>
<b>11:15 – 11:30</b>	Selección de Materiales y Fluidos Caloportadores Para Intercambiadores de Calor de Plantas de Concentración Solar <b>Jaime Chaves González</b>
<b>11:30 – 12:00</b>	<b>COFFEE BREAK</b>

## 9 de julio de 2024

MODERADORES	Eloy Povedano y Sara Santiago
	Multiplexado Electroquímico de Interleucinas Relacionadas con Enfermedades Inflamatorias Intestinales
12:00 – 12:15	Lorena García Rodrigo
	Incorporación de Fosfatos en Recubrimientos FPEO mediante Conversión Química en Aleación de Magnesio AZ31B
12:15 – 12:30	Marlon H. Guerra Mutis
	Estudio del Daño por Hidrógeno en Aceros para Almacenamiento de Hidrógeno. Mitigación del Fenómeno mediante Tratamiento de la Superficie con Láser
12:30 – 12:45	Jesús Carreras Molina
	Inmunoplatforma Electroquímica basada en Nanocelulosa para la Detección Simultánea de Biomarcadores Salivales
12:45 – 13:00	Claudia Ramos López
	PIMs as Selective Membranes for Redox Flow Batteries: Ion Conducting Polymers with Intrinsic Microporosity
13:00 – 13:15	Juan Carlos Martínez López
	Incorporación de Microestructuras Bainíticas en una Matriz Martensítica para la mejora de la Resistencia al Choque en Aceros Endurecidos en Prena
13:15 – 13:30	Vicente Pérez Aroca
	Metodologías Químico-Físicas para el Análisis del Deterioro del Patrimonio Cultural Emergente en Embalses
13:30 – 13:45	Ada Sáez Cobo
	Estudio de la Estabilidad Térmica en Aleaciones de Alta Entropía FeNiCrMn-Al
13:45 – 14:00	Roger Castellote Álvarez
SORTEO	

# **PRIMERA SESIÓN**

**8 de julio de 2024**

**(9:30 – 11:45)**

Moderadores:

Guillermo González

Noemí Encinas



## LIBS-BASED METALLIC NANOPARTICLE DETERMINATION ASSISTED BY CHEMICALLY FUNCTIONALIZED GLASS SUPPORTS

J. Cárdenas-Escudero<sup>1</sup>, V. Gardette<sup>2</sup>, A. Sánchez<sup>3</sup>, S. Deylami<sup>1</sup>, A. Villalonga<sup>3</sup>, M. López Ochoa<sup>1</sup>, J. Ayuso Haro<sup>1</sup>, J. Urraca Ruiz<sup>1</sup>, V. Motto-Ros<sup>2</sup>, D. Galán-Madruga<sup>4</sup>, R. Villalonga<sup>3</sup> and J. O. Cáceres<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Laser Chemistry Research Group, Department of Analytical Chemistry, Faculty of Chemistry, Complutense University of Madrid, Madrid, Spain

<sup>2</sup> Institut Lumière Matière UMR 5306, Université Lyon 1 – CNRS, Villeurbanne, France

<sup>3</sup> Nanosensors and Nanomachines Group, Department of Analytical Chemistry, Complutense University of Madrid, Madrid, Spain

<sup>4</sup> National Centre for Environmental Health, Carlos III Health Institute, Ctra. Majadahonda-Pozuelo km 2.2, Majadahonda, Madrid, Spain

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

**Keywords:** gold, silver, nanoparticles, LIBS, functionalized glass support.

The recent invention of custom-designed chemically functionalized glass supports for use in combination with the laser-induced ablation spectroscopy (LIBS) technique provides a novel and practical analytical approach for the analysis of metal nanoparticles (NPs). This methodology is based on the capture of NPs by direct deposition of the aqueous sample on a chemically functionalized glass surface, without the need for complicated sample pre-treatment procedures or advanced separation techniques [1]. This approach has enabled the reliable identification of Au- and Ag-NPs through the selective and specific detection of characteristic elemental emission lines for these elements. Quantitatively, in terms of gold and silver nanoparticle content, the developed method can detect concentrations  $< 1 \text{ }\mu\text{g/mL}$  with a LOD  $< 100 \text{ ng/mL}$ . By using this functionalized glass support with LIBS, the results show an analytical performance characterized by an increase in sensitivity, specifically 4.7% and 329.2% for Au-NPs and Ag-NPs and a proportional decrease in the error in the slope and intercept of the calibration curves, 68% for Au-NPs and 87% for Ag-NPs, respectively. These results demonstrate the convenience of using the LIBS technique over mass spectrometry-based techniques for the determination of these nanomaterials.

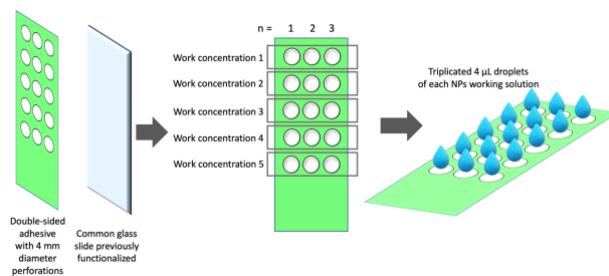


Figure 1. Schematic of the custom-designed silane-functionalized glass support

### References:

- [1] J. Cárdenas-Escudero, V. Gardette, A. Villalonga, A. Sánchez, R. Villalonga, V. Motto-Ros, D. Galán-Madruga and J. O. Cáceres. A chemically functionalized glass support for gold and silver metallic nanoparticle analysis with LIBS. *J. Anal. At. Spectrom.* **2024**, 39, 962-973.



## ESTUDIO DE LA DEFORMACIÓN LOCALIZADA EN ACEROS INOXIDABLES IRRADIADOS MEDIANTE EXPERIMENTOS DE DEFORMACIÓN IN SITU EN TEM

S. Guerra<sup>1,2</sup>, M. Navas<sup>2</sup>, M. Hernández Mayoral<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Departamento de Ingeniería Química y de Materiales, Facultad de Ciencias Químicas, UCM,  
Pl. de las Ciencias, 2, 28040, Madrid

<sup>2</sup> División de Materiales de Interés Energético, CIEMAT, Av.Complutense, 40, 28040, Madrid

[silvia.guerra@ciemat.es](mailto:silvia.guerra@ciemat.es) [siguerra@ucm.es](mailto:siguerra@ucm.es)

**Palabras clave:** aceros inoxidables, deformación localizada, irradiación, TEM, experimentos de deformación in situ, interacción dislocación-defecto, microestructura

Los materiales estructurales de los componentes internos de los reactores nucleares se encuentran expuestos a irradiación neutrónica durante la operación. El continuo bombardeo con neutrones produce la formación de defectos puntuales y aglomerados de defectos que alteran las propiedades de estos materiales, observándose endurecimiento y fragilización por irradiación [1]. En particular, la localización de la deformación se ha identificado como una de las causas de la degradación de algunos componentes internos de dichos reactores [2].

El trabajo se enfoca en el estudio de la influencia de la irradiación en los modos de deformación que producen debilitamiento de los bordes de grano y agrietamiento intergranular, como es la deformación localizada. Esta problemática se ha abordado mediante experimentos de deformación "in-situ" en el interior de un microscopio electrónico de transmisión. El material estudiado es el acero inoxidable AISI-316L, que debido a su elevada resistencia a la corrosión y buenas propiedades mecánicas es un material que se emplea frecuentemente en la fabricación de componentes internos de reactores nucleares [3]. Este material se irradió en el IBC (HZDR, Alemania) con iones hierro de 5 MeV, a una temperatura de 200°C, alcanzando una dosis de 2.5 dpa a 500 nm de la superficie del material.

Los experimentos de tracción in situ (ISS) en el interior de un microscopio electrónico de transmisión (TEM) han permitido la observación directa de los procesos microestructurales que ocurren durante la deformación tales como el deslizamiento de dislocaciones, la interacción entre dislocaciones y los defectos producidos por la irradiación como bucles de dislocación y black dots, la interacción entre dislocaciones y bordes de grano y las primeras etapas de la formación de canales con densidad reducida de defectos [4]. Los experimentos se han realizado también en material sin irradiar, que se ha tomado como referencia.

Se presentarán y discutirán ejemplos de los resultados obtenidos en dichos experimentos, como la observación en tiempo real de la formación de canales con densidad reducida de defectos por los que se deslizan las dislocaciones en las muestras irradiadas, en contraste con la deformación generalizada y uniforme que se ha observado en las muestras no irradiadas.

### Referencias:

- [1] Was, G. S. *Fundamentals of Radiation Materials Science*; Springer, New York, 2017.
- [2] Jiao, Z.; Was, G.; Miura, T.; Fukuya, K.; Aspects of ion irradiation to study localized deformation in austenitic stainless steels *J. Nucl. Mater.* **2014**, 452, 328-334.
- [3] Zinkle, S. J.; Was, G. S.; Materials challenges in nuclear energy *Acta Mater.* **2013**, 61, 735-758.
- [4] Lee, E. H.; Yoo, M. H.; Byun, T.S.; Hunn, J.D.; Farrell, K.; On the origin of deformation microstructures in austenitic steel: Part I- Microstructure *Acta Mater.* **2001**, 49, 3269-3276.

## DESIGN OF TRIMETALLIC NANOCRYSTALS BY CONTROLLING MORPHOLOGY AND ELEMENTAL DISTRIBUTION

Triviño-Sánchez Sergio<sup>1</sup>, Guerrero-Martínez Andrés<sup>1</sup> y González-Rubio Guillermo<sup>1</sup>

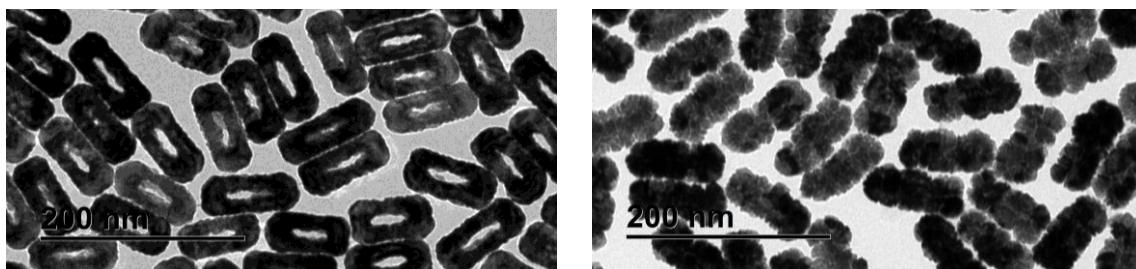
<sup>1</sup>Departamento de Química Física, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Complutense de Madrid, 28040, Madrid, Spain

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

**Palabras clave:** gold, platinum, palladium, multimetallic.

Colloidal gold, palladium, and platinum nanoparticles possess novel physicochemical properties that have found uses in electronics, biomedicine, energy harvesting or catalysis, among other applications.[1-3] Moreover, when combined in alloyed or core-shell nanostructures, it is possible to obtain unique optical and catalytic properties significantly different from those of monometallic systems.[4] Notably, these features are determined by the nanoparticle shape, size, crystallinity, composition, and elemental distribution. Thus, the practical utilization of multimetallic AuPdPt nanomaterials in technological applications strongly depends on our ability to synthesize them with desired morphological, compositional and structural features.

We have developed a seed-mediated route for the growth of nanoparticles constituted of gold, palladium and platinum with distinct morphologies and metal distributions. Using colloidal Au nanorods as seeds, the deposition of Pd and Pt in the presence of ascorbic acid as reductant and the use of cetyl trimethyl ammonium bromide as shape-directing agent promotes to various trimetallic nanostructures (Figure 1). Moreover, fine control over the composition is successfully achieved, which point out the potential of the proposed methodology for the fabrication of multimetallic AuPdPt nanoparticles.



**Figure 1.** Transmission electron microscopy images of AuPdPt hollow (left) and dendritic (right) morphologies

### Referencias:

- [1]. E. C. Dreaden; A. M. Alkilany; X. Huang; C. J. Murphy; M. A. El-Sayed; The golden age: gold nanoparticles for biomedicine, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, 41, 2740–2779.
- [2]. R. Narayanan; M. A. El-Sayed; Shape-Dependent Catalytic Activity of Platinum Nanoparticles in Colloidal Solution. *Nano Letters.* **2004**, 4, 1343-1348.
- [3]. Y. Chen; H. Hung; M. H. Huang\*. Seed-Mediated Synthesis of Palladium Nanorods and Branched Nanocrystals and Their Use as Recyclable Suzuki Coupling Reaction Catalysts. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 25, 9114–9121.
- [4]. K. D. Gilroy; A. Ruditskiy; H. Peng; D. Qin; Y. Xia\*. Bimetallic Nanocrystals: Syntheses, Properties, and Applications. *Chem. Rev.* **2016**, 116, 10414–10472.

## TRI-DOPED (Nd, Tm AND Yb) YTTRIUM ORTHOVANADATE SAMPLES.

### UP-CONVERSION STUDY FROM PHOTOEXCITATION AT 808 AND 980 nm

**M. Rapp<sup>1,\*</sup>, J. Isasi<sup>1</sup>, M. Alcolea<sup>2</sup>.**

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

<sup>2</sup>Departamento de Química Física, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Complutense de Madrid, 28040 Madrid.

e-mail: mrapp@ucm.es

**Keywords:** *Hydrothermal and sol-gel methods, lanthanide ions, complexing agents, up-conversion study.*

In recent decades, the obtaining of nanomaterials has increased significantly because the development of nanotechnology has allowed researchers to have more control over the synthesis process and its properties. Numerous studies have shown that the selection of synthesis method and the variation of reaction parameters directly influence the composition, morphology, and size of the prepared particles and thus their physical and chemical properties [1]. This is of great importance in the preparation of fluorescent samples, as the size and morphology of the particles significantly influence the intensity of the photoluminescence emission.

Lanthanide-doped yttrium orthovanadate samples have been studied due to their potential applicability in biomedicine as bioimaging agents. For years, the research group “Technologies based Inorganic and Organic Hybrid Materials” (GTMHIO) is studying new luminescent orthovanadate samples doped with three lanthanide ions which are synthesized by two different soft chemistry methods with the addition of complexing agents that allow control of the size and morphology of the particles. In  $\text{Ln}^{3+}:\text{YVO}_4$  samples, the substitution of lanthanide ions in the low-symmetry positions of the structure occupied by yttrium ions allows the generation of up-conversion (UC) processes after their photoexcitation. This emission takes place because of the electronic transitions that occur between the 4f-4f levels [2]. The UC process take place with the absorption of low energy photons from the excitation laser source by the sensitizer ion (e.g.  $\text{Yb}^{3+}$ ) and the subsequent energy transfer to the activator ion (e.g.  $\text{Er}^{3+}$ ,  $\text{Tm}^{3+}$  or  $\text{Ho}^{3+}$ ), generating the consequent anti-Stokes emission of high-energy photons in the UV-visible range.  $\text{Yb}^{3+}$  ion is commonly used as a sensitizer ion because it can absorb radiation at 980 nm from the excitation source. However, water molecules have a high absorption coefficient at this wavelength, which decreases the photoexcitation efficiency of samples studied in aqueous dispersion or biological systems. To minimize the absorption of radiation by water, an 808 nm laser source can be used due to its low absorption coefficient for water at that wavelength, compared to 980 nm [3].

For the reasons explained, the GTMHIO studies the incorporation of  $\text{Nd}^{3+}$  ions in the composition of the samples capable of absorbing 808 nm radiation. Some of the most interesting results in this regard are presented here.

#### References:

- [1] H. Li, et al., Effect of calcination temperature on the microstructure and optical properties of monodispersed self-assembled yttrium orthovanadate microspheres *Journal of Luminescence*. **2021**, 234, 117990.
- [2] M. Rapp, et. al. Synthesis, structural and morphological characterization and photoluminescence study of  $\text{Y}_{0.9}\text{Er}_{0.1-x}\text{Yb}_x\text{VO}_4$  materials. *Journal of Alloys and Compounds*, **903**, 163930. *Journal of Alloys and Compounds*. **2022**, **903**, 163930.
- [3] C. Arboleda, et. al. High Nd (III)-Sensitizer Concentrations for 800 nm Wavelength Excitation Using Isotropic Core–Shell Upconversion Nanoparticles. *Chemistry of Materials*, **2019**, 31 9, 3103-3110.



## SELENIUM-BASED NANOSYSTEMS AS A NOVEL TOOL AGAINST BREAST CANCER: FUNCTIONAL EVALUATION BY OMIC TECHNIQUES

María del Pilar Buendía Nacarino, Roberto Álvarez Fernández, Sonia Castillo Lluva,  
Blanca González Ortiz y José Luis Luque García.

<sup>1</sup>Química Analítica, Ciencias Químicas, Universidad Complutense de Madrid, Plaza de las Ciencias 2, 28040, Madrid

[mabuen01@ucm.es](mailto:mabuen01@ucm.es)

**Palabras clave:** *breast cancer, nanosystems, mass spectrometry.*

Breast cancer is currently the most common malignancy in women. There are various molecular subtypes of breast cancer, with estrogen receptor positive luminal A tumors (ER+) having the most favorable prognosis because they respond to hormonal therapy. In contrast, triple-negative tumors (ER-, PR-, HER2-) have a poorer prognosis due to the absence of targeted treatment options. Another significant challenge with current chemotherapy treatments is the need for high drug doses, which can lead to drug resistance, and the adverse effects resulting from their interaction with healthy tissues.

In this work, two different nanosystems, MSN-TMX-Tf-SeNPs and Ag@MSN-Tf-SeNPs, are proposed as antitumor agents against breast cancer. These nanosystems are composed of mesoporous silica nanoparticles (MSNs) decorated with transferrin (Tf) in their surface acting as vectorization ligand and specifically targeting tumor cells, which often overexpress receptors for this protein [1, 2]. This nanostructure acts as a carrier for selenium nanoparticles (SeNPs), known for their ability to induce cell cycle arrest and to inhibit cancer cell growth [3]. To improve their antitumoral effectiveness, a synergistic effect is sought by using either silver nanoparticles (AgNPs) for triple-negative tumors (MDA-MB 231) or tamoxifen (TMX) for luminal A tumors (T47D).

The synthesized nanosystems were exhaustively physico-chemically characterized by combining complementary analytical techniques including TEM, EDS and ATR-FTIR, among others. Subsequently, a functional evaluation of the therapeutic potential of the nanosystems was carried out by using bioanalytical strategies. The biomolecular mechanisms involved in their effect were elucidated by integrating the results obtained by mass spectrometry-based proteomics and metabolomics. Finally, the effectiveness of the candidate nanosystems was validated *in-vivo* using the chicken chorioallantoic membrane (CAM) model.

### Referencias:

- [1] Aragoneses, G.; Serrano, J.; Martínez, I.; Vallet, M.; González, B.; Luque, J.L. A novel hemocompatible core@shell nanosystem for selective targeting and apoptosis induction in cancer cells. *Inor. Ch. Front.* **2021**, 11, 2697-2712.
- [1] Montalvo, S.; Aragoneses, G.; García, L.; Vallet, M.; González, B.; Luque, J.L. Cancer cell targeting and therapeutic delivery of silver nanoparticles by mesoporous silica nanocarriers: insights into the action mechanisms by quantitative proteomics. *Nanos.* **2019**, 10, 4531-4545.
- [3] Estevez, H.; Garcia, J. C.; Luque, J.L.; Camara, C. Effects of chitosan-modified selenium nanoparticles on cell proliferation, apoptosis and cell cycle pattern in HepG2 cells: comparison with other selenospecies. *Col and SurfB: Bio.* **2014**, 122, 184-193.



## Using plasmon nanoparticles for sensing

A. Casasnovas-Melián, L. Labrador-Páez y A. Guerrero-Martínez

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

acasasno@ucm.es

**Palabras clave:** Colloid, nanoparticle, spectroscopy

Noble metal nanoparticles (NPs) present many interesting properties, such as a strong plasmonic light scattering within the visible and near-infrared ranges of the electromagnetic spectrum. The wavelength of the scattered light can be tuned according to the geometry and metals involved [1]. Also, small changes in the environment of NPs will produce a variation in their plasmon wavelength and intensity with great sensitivity (Figure 1a) [2]. This brings the opportunity to exploit them as single plasmonic nanosensors, where the use of darkfield microscopy is necessary to visualize the scattered light (Figures 1b and c). Therefore, NPs are highly versatile, allowing to study chemical, biological and physical systems [3]. This technique will be presented, showing different applications of NPs as single plasmonic nanosensors.

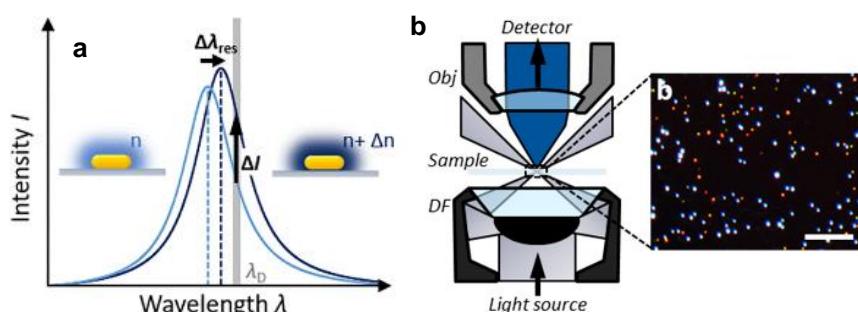


Figure 1. **a)** NP spectral change, when the refractive index of the environment is modified, showing the intensity and plasmon resonance wavelength changes. **b)** Darkfield microscope scheme (DF = condenser). **c)** Darkfield microscopy image with two different size nanoparticles.

### Referencias:

- [1] G. González-Rubio, P. Díaz-Núñez, A. Rivera, A. Prada, G. Tardajos, J. González-Izquierdo, L. Bañares, P. Llombart, L. Macdowell, L.G. Palafax, M.A. Liz-Marzán, O. Peña-Rodríguez, A. Guerrero-Martínez, Femtosecond laser reshaping yields gold nanorods with ultranarrow surface plasmon resonances, *Science*, **2017**, 358, 640 – 644.
- [2] S. Celiksoy, W. Ye, K. Kaefer, R. Ahijado-Guzmán, C. Sönnichsen, Single Out-of-Resonance Dielectric Nanoparticles as Molecular Sensors, *ACS Sens.*, **2021**, 6, 716-721.
- [3] S. Celiksoy, W. Ye, K. Wandner, F. Schlapp, K. Kaefer, R. Ahijado-Guzmán, C. Sönnichsen, Spatiotemporal dynamics of self-assembled structures in enzymatically induced agonistic and antagonistic conditions, *J. Phys. Chem. Lett.*, **2021**, 11, 4554–4558.

# **SEGUNDA SESIÓN**

**8 de julio de 2024**

**(12:30 – 14:00)**

Moderadores:

Álvaro Martínez

Miguel Tinoco

## NUEVOS COMPUESTOS DERIVADOS DEL GRUPO PIRAZOL; ESTUDIO DE SUS PROPIEDADES MESOMÓRFICAS (LC) Y LUMINISCENTES

Rosario Criado García, Cristián Cuerva, Mercedes Cano

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

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

**Palabras clave:** pirazol, cristal líquido, mesofase, luminiscencia, materiales bifuncionales.

Se ha sintetizado una nueva serie de sales iónicas derivadas del catión pirazolio ( $\text{H}_2\text{pz}^{\text{R}(14)\text{Hpy}}{}^{2+}$ ) (Fig. 1a), que han sido aisladas con distintos contraíones ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{BF}_4^-$ ,  $\text{PF}_6^-$ ,  $\text{SbF}_6^-$ ,  $\text{PdCl}_4^{2-}$ ,  $\text{PtCl}_4^{2-}$ ). Los compuestos se han obtenido por intercambio aniónico, a partir de la sal precursora ( $\text{H}_2\text{pz}^{\text{R}(14)\text{Hpy}}\text{Cl}_2$ ), a su vez obtenida por tratamiento con HCl del grupo pirazol neutro  $\text{Hpz}^{\text{R}(14)\text{Hpy}}$ . La naturaleza del contraíon fue determinante en la composición y propiedades de las nuevas especies. En particular, aquellas con los aniones  $\text{PF}_6^-$  y  $\text{SbF}_6^-$ , conllevan a la formulación  $(\text{H}_2\text{pz}^{\text{R}(14)\text{Hpy}})(\text{Cl})(\text{PF}_6)$  y  $(\text{H}_2\text{pz}^{\text{R}(14)\text{Hpy}})(\text{OH})(\text{SbF}_6)$ ; mientras que los restantes compuestos implican la total sustitución de los dos iones  $\text{Cl}^-$  del precursor, conduciendo a las sales del tipo  $(\text{H}_2\text{pz}^{\text{R}(14)\text{Hpy}})[\text{A}]_n$  ( $n = 2$ ,  $\text{A} = \text{BF}_4^-$ ), ( $n = 1$ ,  $\text{A} = \text{PdCl}_4^{2-}$ ,  $\text{PtCl}_4^{2-}$ ). A excepción del derivado con  $\text{PdCl}_4^{2-}$ , las restantes especies exhiben comportamiento mesomórfico, mostrando mesofases esméctico A (Fig. 1b). Adicionalmente, las nuevas especies mostraron emisión luminiscente bajo excitación a una longitud de onda  $\lambda_{\text{exc}} = 365$  nm, determinando así su carácter bifuncional (Fig. 1c). Por otro lado, cabe destacar que se ha probado la utilidad del pirazol precursor  $\text{Hpz}^{\text{R}(14)\text{Hpy}}$  como dopante en la fabricación de materiales poliméricos de poli(metilmetacrilato) (PMMA). La caracterización fotofísica de este material revela la ausencia de emisión luminiscente, como era de esperar. Sin embargo, en presencia de un medio ácido, el polímero emite una luz azul intensa (Figura 1d). Este interesante comportamiento puede revertirse si el material se trata con amoniaco, permitiendo recuperar el polímero y utilizarlo nuevamente. Este hecho se ha atribuido a la reversible protonación de los átomos de nitrógeno de los grupos pirazol y piridina.

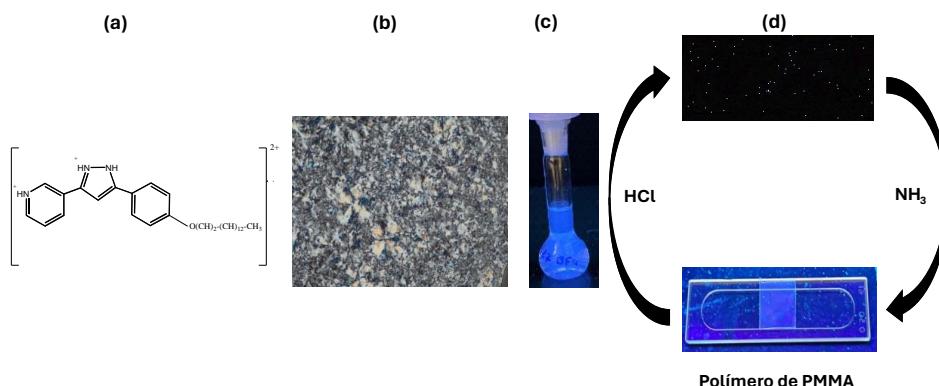


Figura 1. (a) Catión pirazolio ( $\text{H}_2\text{pz}^{\text{R}(14)\text{Hpy}}{}^{2+}$ ). (b) Mesofase SmA del compuesto  $(\text{H}_2\text{pz}^{\text{R}(14)\text{Hpy}})\text{Cl}_2$  a  $T = 130$  °C. (c) Emisión en disolución del compuesto  $(\text{H}_2\text{pz}^{\text{R}(14)\text{Hpy}})(\text{BF}_4)_2$ . (d) Comportamiento crómico del polímero de PMMA.

### Referencias:

- [1] Martínez-Cebriño, C.; Torralba, M.C.; Duarte, F.; Herrero, S.; Cano, M.; Lodeiro, C.; Cuerva C. Mesomorphism and luminescence in coordination compounds and ionic salts based on pyridine-functionalized  $\beta$ -diketone. Influence of the pyridine nitrogen position. *J. Molecular Liquids*. **2022**, 385 (223) 122290.
- [2] Jiménez, R.; et al. Termochromic and acidochromic properties of polymer films doped with pyridil- $\beta$ -diketonate boron (III) complexes. *Dyes and Pigments*. **2020**, 177, 108272.

## SUPRAMOLECULAR SELF-ASSEMBLY OF DIRUTHENIUM BASED OLIGOMERS

Lourdes del Álamo<sup>1</sup>, María José Mayoral<sup>1</sup>, José Manuel Pérez<sup>2</sup> y Santiago Herrero<sup>1</sup>.

<sup>1</sup>Inorganic Chemistry Department, Faculty of Chemical Sciences, Complutense University of Madrid, 28040 Madrid, Spain

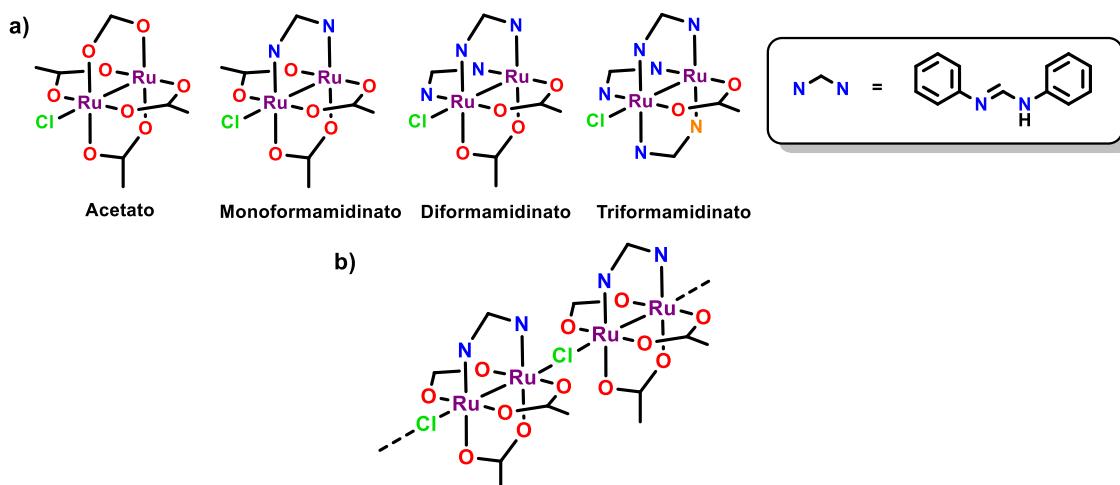
<sup>2</sup>Blas Cabrera Institute of Physical Chemistry, Spanish National Research Council (CSIC), Serrano 119, 28006 Madrid, Spain.

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

**Palabras clave:** diruthenium, supramolecular chemistry, oligomers, magnetic properties

Diruthenium complexes with appropriate structural features were designed to study supramolecular self-assembly processes. Substitute of acetate ligands in  $[\text{Ru}_2\text{Cl}(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_3)_4]$  allows the controlled synthesis of more stable compounds of the type  $[\text{Ru}_2\text{Cl}(\mu\text{-N,N'})_x(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_3)_{4-x}]$  ( $x = 1 - 4$ ;  $\text{N,N}' =$  formamidinate ligands).<sup>[1]</sup> For this purpose, complexes with different substitution grade have been synthesized to study their supramolecular self-assembly through the axial positions (Fig. 1a).

Despite the paramagnetic nature of these compounds, the existence of association processes of these species in solution can be studied by Nuclear Magnetic Resonance.<sup>[2]</sup> Specific signals of the spectra may shift or widen when variables such as concentration, polarity or temperature are modified. These changes in NMR spectra can be correlated with the association of the monomeric species into supramolecular oligomers (Fig. 1b).<sup>[3]</sup>



**Figure 1.** a) Diruthenium complexes sorted by substitution grade of carboxylate ligands. b) Supramolecular self-assembled species held together by chloride bridging ligand.

### Referencias:

- [1] Cortijo, M.; González-Prieto, R.; Herrero, S.; Priego, J. L.; Jiménez-Aparicio. R. The use of amidinate ligands in paddlewheel diruthenium chemistry. *Coord. Chem. Rev.*, **2019**, 400, 213040.
- [2] Inchausti, A.; Terán, A.; Manchado-Parra, A.; de Marcos-Galán, A.; Perles, J.; Cortijo, M.; Herrero, S.; Jiménez-Aparicio. R. New insights into progressive ligand replacement from  $[\text{Ru}_2\text{Cl}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_4]$ : synthetic strategies and variation in redox potentials and paramagnetic shifts. *Dalton Trans.*, **2022**, 51, 9708-9719.
- [3] Schubert, U.S.; Newkome, G.R.; Winter. A. *Supramolecular Polymers and Assemblies: From Synthesis to Properties and Applications*. Wiley-VCH, 2021.

## EVALUACIÓN DE EXPOSICIÓN AL PLATINO EN ENVASES ALIMENTARIOS DE SILICONA

Miguel Klaiber, Estefanía Moreno, Dolores Marazuela y Milagros Gómez

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

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

**Palabras clave:** envases de silicona, migración platino, simulantes alimentarios, evaluación de exposición.

En los últimos años, ha habido un notable aumento en el uso de catalizadores de platino (Pt) en la fabricación de productos de silicona, entre ellos los envases de uso alimentario. Durante el proceso de fabricación, estos catalizadores pueden quedar atrapados en la matriz polimérica de los envases. Como consecuencia, la liberación de residuos de Pt durante el uso de estos envases podría suponer una ingesta significativa en la dieta.

En este estudio, se evaluó la presencia y liberación de Pt en envases comerciales de silicona diseñados para cocinar y calentar alimentos. Se llevaron a cabo ensayos de migración utilizando simulantes alimentarios, siguiendo las recomendaciones del JRC (EU) para ensayos en envases alimentarios de silicona [1]. Además, se realizaron ensayos de calentamiento en microondas para simular condiciones domésticas de uso cotidiano.

Los análisis por ICPMS revelaron la presencia de Pt en concentraciones del orden de 2-0.5 mg/kg en envases para cocinar y en vasos infantiles de silicona. Se observó que estos envases liberaban cantidades significativas de Pt durante su uso repetido, con una mayor liberación en presencia de simulantes lipofílicos y con temperaturas y tiempos de contacto más altos. Asimismo, el calentamiento en microondas mostró una migración significativa de Pt.

Mediante el análisis por SEM-EDX de los extractos, se observó la liberación de micropartículas de silicona con tamaños de 5-20 µm, similar a lo observado previamente en tetinas de biberones [2].

Por último, el estudio de la especiación del Pt mediante single particle-ICPMS y ultrafiltración no detectó nanopartículas de Pt por encima de los 10 nm en los extractos; sin embargo, se detectó una alta proporción de Pt soluble. Por ello, se concluye que el uso continuado de estos envases podría representar un riesgo para la salud de los consumidores.

### Referencias:

- [1] G. Beldi, C. Senaldi, P. Robouch, et al. Testing conditions for kitchenware articles in contact with foodstuffs: plastics, metals, silicone and rubber, paper and board, Publications Office of the European Union **2023**.
- [2] E. Moreno-Gordaliza, M. D. Marazuela, M.M. Milagros Gómez-Gómez. Risk assessment of silver and microplastics release from antibacterial food containers under conventional use and microwave heating. Food Chem. 420 **2023** 136097.



## CLEANER SOFC ELECTRODES: OPTIMIZING CATHODE DESIGN FOR IMPROVED PERFORMANCE AND LOWER COBALT CONTENT

Mónica Chivite Lacaba<sup>1,2</sup>, Jesús Prado Gonjal<sup>1</sup>, José Antonio Alonso<sup>2</sup>, Vanessa Cascos<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Dpto Química Inorgánica, Universidad Complutense de Madrid, Ciudad Universitaria s/n, Madrid 28040, Spain

<sup>2</sup>Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid, CSIC, Cantoblanco 28049 Madrid, Spain

<sup>3</sup>Departamento de Energía, CIEMAT, Av. Complutense 40, 2840 Madrid

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

**Keywords:** IT-SOFC, MIECs, Cathode materials, Neutron diffraction, Cobalt reduction

An intermediate temperature solid oxide fuel cell (IT-SOFC) is an electrochemical device that converts chemical energy directly into electrical energy at temperatures between 600 and 850 °C; these devices have high energy conversion efficiency, low environmental impact, and good fuel flexibility [1]. Many efforts are being made to design and prepare new cathode materials for this type of fuel cell that are capable of operating at these temperatures. A widely used strategy is to improve the behavior of the electrodes by developing ‘mixed ionic and electronic conductors’. One of the most promising cathode materials is the high-temperature cubic phase of the perovskite  $\text{SrCoO}_{3-\delta}$  due to its high electrical conductivity and the considerable number of oxygen vacancies it can accommodate [2]. Unfortunately, this does not occur in the competitive phase of the 2H-hexagonal type, which easily stabilizes below 900 °C when cooling the 3C-cubic perovskite in air.

Previous studies show the stabilization of the tetragonal perovskite in the  $\text{SrCoO}_{3-\delta}$  system at room temperature by partially substituting Co positions with Ir<sup>4+</sup> atoms ( $\text{SrCo}_{0.90}\text{Ir}_{0.10}\text{O}_{3-\delta}$ ) [3]. In this work, Fe has been introduced into the Co positions to decrease its content, as Co is a toxic and costly element, and simultaneously reduce the high coefficient of thermal expansion (CTE) of these materials. The perovskite  $\text{SrCo}_{0.50}\text{Fe}_{0.40}\text{Ir}_{0.10}\text{O}_{3-\delta}$  has been obtained using soft chemistry methods. Its crystalline structure has been studied by XRD as well as NPD and correlated with mechanical and electrical properties. The study of chemical compatibility between the sample and the electrolyte (LGSM) revealed that the compounds do not interact at high temperatures. Thermal expansion coefficient (TEC) measurements show linear expansion across the entire measured temperature range. Lastly, the perovskite displayed commendable electrical conductivity along with a promising power density measurement of 384 mW/cm<sup>2</sup> at 850 °C. These findings collectively suggest the potential of this material as a viable cleaner cathode option for intermediate-temperature SOFCs. Moreover, the cathode was further optimized and the performance of the cell improved, by either infiltrating  $\text{SrCo}_{0.50}\text{Fe}_{0.40}\text{Ir}_{0.10}\text{O}_{3-\delta}$  with a  $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$  solution or mixing it with 30% of LSGM electrolyte, resulting in higher power densities (568 and 675 mW/cm<sup>2</sup>, respectively) in test cells fed with pure H<sub>2</sub> as a fuel.

### Referencias:

- [1] Hussain, S., Yangping, L. Review of solid oxide fuel cell materials: cathode, anode, and electrolyte. *Energy Transit.* **2020** 4, 113–126
- [2] Deng, Z. Q.; Yang, W. S.; Liu, W.; Chen, C. S. Relationship between Transport Properties and Phase Transformations in Mixed-Conducting Oxides. *J Solid State Chem* **2006**, 179, 2, 362–369
- [3] Cascos, V., Troncoso, L., Larralde, A., Fernandez-Diaz, M., & Alonso, J.A. Performance of  $\text{SrCo}_{1-x}\text{Ir}_x\text{O}_{3-\delta}$  ( $x = 0.10$  and 0.15) Perovskites as Potential Cathode Materials for Intermediate-Temperature Solid Oxide Fuel Cells (IT-SOFC). *ACS Appl. Energy Mater.* **2020** 3, 7, 6709–6716.

## SYNTHESIS OF BISALLENOLS AND DIHYDROXYALLENYNES FOR THE PREPARATION OF COMPLEX HETEROCYCLES VIA GOLD CATALYSIS

Daniel San Martín,<sup>1</sup> Laura Gamarra,<sup>1</sup> Eva Cerrón,<sup>1</sup> Sara Cembellín,<sup>1</sup> Hikaru Yanai,<sup>§</sup> Teresa Martínez del Campo<sup>\*1</sup> and Pedro Almendros<sup>\*2</sup>

<sup>1</sup>Grupo de Sistemas Insaturados y Heterociclos Bioactivos, Department of Organic Chemistry, Faculty of Chemistry, Universidad Complutense de Madrid, 28040, Madrid, Spain

<sup>2</sup>Instituto de Química Orgánica General, IQOG-CSIC, Juan de la Cierva 3, 28006, Madrid, Spain

<sup>§</sup>School of Pharmacy, Tokyo University of Pharmacy and Life Sciences, 1432-1 Horinouchi, Hachioji, Tokyo 192-0392, Japan;

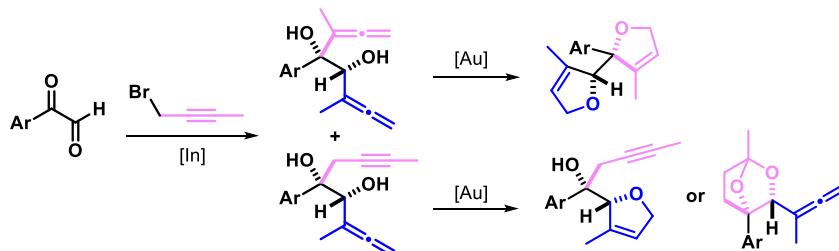
[dsanma01@ucm.es](mailto:dsanma01@ucm.es)

**Key words:** allenes, alkynes, gold catalysis, cyclization, heterocycles

Allenes are organic functionalities with wide synthetic utility among unsaturated systems. They can behave as both nucleophiles and electrophiles, as well as perform in various kinds of reaction such as cycloadditions or radical/thermal rearrangements. In particular,  $\alpha$ -allenols have gain more attention during the last decade due to the synergic effect of both the allene and hydroxy group in the same molecule, making them useful for synthetic research and obtention of bioactive heterocycles. For this reason, having two  $\alpha$ -allenol structures in the same molecule has great interest for further development of synthetic strategies and preparation of high complex molecules.[1]

On the other hand, gold has been a broadly used metal for the catalytic activation of different unsaturated systems like alkenes, alkynes and allenes. In this regard, oxycyclization reactions of  $\alpha$ -allenols using gold catalysis have been described for the preparation of several oxacyclic molecules such as dihydrofuran and oxetenes, which can have bioactive properties.[2]

In this work, we have developed the first reported diaestereoselective synthesis of adjacent bis( $\alpha$ -allenols) and  $\alpha,\alpha'$ -dihydroxyallenynes by Barbier-type allenylation of arylglyoxals promoted by In metal. A wide scope for the optimized reaction was studied and the obtained products were fully characterized and further derivatized using gold-catalyzed cyclization reactions, allowing to access three different types of novel oxacycles (Scheme 1).[3]



**Scheme 1.** Synthesis of bis( $\alpha$ -allenols) and  $\alpha,\alpha'$ -dihydroxyallenynes and further gold-catalyzed oxycyclizations.

### References:

- [1] Alonso, J.M.; Almendros, P. Deciphering the Chameleonic Chemistry of Allenols: Breaking the Taboo of a Onetime Esoteric Functionality. *Chem. Rev.* **2021**, *121*, 4193 – 4252.
- [2] Alcaide, B.; Almendros, P.; Martínez del Campo, T.; Fernández, I. Fascinating reactivity in gold catalysis: synthesis of oxetenes through rare 4-exo-dig allene cyclization and infrequent  $\beta$ -hydride elimination. *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 9054 – 9056. Poonoth, M.; Krause, N. Stereoselective Synthesis of Conjugated Bisallenols as Precursors of Novel Bis(2,5-dihydrofuran) Derivatives. *Adv. Synth. Catal.* **2009**, *351*, 117 – 122.
- [3] Manuscript under revision.

## NOVEL METAL-ORGANIC FRAMEWORKS BASED ON PHOSPHONATE LIGANDS: SYNTHESIS, CHARACTERIZATION AND APPLICATION

R. Serrano-Nieto<sup>1</sup>, P. Salcedo-Abraira<sup>1,2</sup>, S. Morales-Cámara<sup>2</sup>, Catalina Biglione<sup>1</sup>, S. Carrasco<sup>1</sup>, M. Cabrero-Antonino<sup>3</sup>, S. M.F. Vilela<sup>3</sup>, A.A. Babaryk<sup>1</sup>, D. Tilve-Martínez<sup>1</sup>, A. Rodriguez-Diéguerez<sup>1</sup>, S. Navalón<sup>3</sup>, Y. Pérez<sup>1,4</sup>, S. Rojas<sup>2</sup>, H. García<sup>3</sup>, P. Horcajada<sup>1</sup>.

<sup>1</sup>IMDEA Energy Institute, Advanced Porous Materials Unit (APMU), Madrid, Spain.

<sup>2</sup>BEST group, University of Granada, Granada, Spain

<sup>3</sup>CSIC-UPV, Universitat Politècnica de València, Valencia, Spain

<sup>4</sup>ESCAT, Universidad Rey Juan Carlos, Madrid, Spain

[ruben.serrano@imdea.org](mailto:ruben.serrano@imdea.org); [rubserra@ucm.es](mailto:rubserra@ucm.es)

**Palabras clave:** metal-organic frameworks, phosphonates, (photo)catalysis, hydrogen production, water decontamination, carbon dioxide valorization.

Metal-organic frameworks (MOFs) are constituted by metal centers or clusters bonded to polydentate ligands. Their easy design, as well as the organized porous structures they form, make them very promising materials for a multitude of applications.<sup>[1]</sup> In particular, phosphonate-based MOFs (P-MOFs) present an extremely high interest associated with their ability to form stronger bonds with soft cations (e.g. divalent) due to their lower hard character (following the hard-soft acid-base theory), leading to chemically robust MOFs.<sup>[2]</sup> P-MOFs based on electro/photoactive ligands and/or metals could address today's energy and environmental challenges, acting as efficient catalysts in processes such as H<sub>2</sub> production, CO<sub>2</sub> reduction, polymerization, or water purification.<sup>[3]</sup>

In this work, nine novel three-dimensional P-MOFs based on two lab-made photoactive phosphonate ligands (e.g. 1,3,6,8-tetracyclotetrakis phosphonic acid and 2,4,6-tris[4-(phosphonomethyl)phenyl]1,3,5-triazine) and different divalent metals (Co, Fe, Ni, Cu, Mg, Ca) have been solvothermally synthesized and fully characterized (XRD, FTIR, TGA, SEM, etc.). Denoted as IEF-8(Cu), IEF-9(Cu), IEF-18(Co), IEF-22(Fe, Ni, Co, Mg, Ca), and IEF-31(Mg) (IEF stands for IMDEA Energy Framework), their crystal structures were unveiled by SC-XRD optimizing the reaction conditions using the very efficient high-throughput hydro(solvo)thermal method. Moreover, these P-MOFs exhibited good thermal and chemical stability. In highlight, the photocatalytic activity of IEF-8 was evaluated for the challenging hydrogen evolution reaction (HER), generating 1800 μmol·g<sup>-1</sup> after 22 h under UV–Vis irradiation without any co-catalyst and presenting good reusability (at least up to 4 cycles). On its behalf, IEF-22(Fe) was tested in the removal of emerging organic contaminants (e.g. the antibiotic sulfamethazine, SMT), completely photodegrading the SMT in only 3 h using doped real wastewater. Further, it showed exceptional reusability (at least up to 16 cycles), preserving its activity and structural integrity. Finally, Mg-based IEF-31 and Co-based IEF-18 and IEF-22 exhibited promising results in the polymerization of ε-caprolactone and the cycloaddition of epoxides for CO<sub>2</sub> revalorization, respectively.

### Acknowledgments:

Strategic Projects Oriented to Ecological Transition and Digital Transition “H2-MOF” (No. TED2021-132092B-C21) and Programa Retos Investigación PID2022-139956OB-I00 (NAPOLION).

### References:

- [1] M. A. Abdelkareem *et al.*, Energy, **2024**, 299, 131127.
- [2] K. J. Gagnon, *et al.*, Chem. Rev., **2012**, 112, 2, 1034–1054.
- [3] P. Tholen *et al.*, European Journal of Inorganic Chemistry, **2020**, 2020, 17, 1542–1554.

# **TERCERA SESIÓN**

**8 de julio de 2024**

**(15:30 – 17:00)**

Moderadores:

Sara Santiago

Sara Cembellín



## BIOHERRAMIENTAS ELECTROQUÍMICAS PARA REVOLUCIONAR EL DIAGNÓSTICO CLÍNICO

Pérez-Ginés, V.<sup>1</sup>; Torrente-Rodríguez, R. M.<sup>1</sup>; Valero, D.<sup>2</sup>; García-Alonso, F. J.<sup>2</sup>; Pedrero, M.<sup>1</sup>; Pingarrón, J. M.<sup>1</sup>; de la Escosura-Muñiz, A.<sup>2</sup>; Barderas, R.<sup>3</sup>; y Campuzano, S.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Departamento de Química Analítica, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Complutense de Madrid, Plaza de las Ciencias 2, 28040, Madrid

<sup>2</sup>Departamento de Química Física y Analítica, Facultad de Química, Universidad de Oviedo, Avda. Julián Clavería 8, 33006, Oviedo

<sup>3</sup>Unidad de Proteómica Funcional de Enfermedades Crónicas, Instituto de Salud Carlos III, Carretera de Majadahonda - Pozuelo Km. 2.200, 28220, Majadahonda

[vicper05@ucm.es](mailto:vicper05@ucm.es)

**Palabras clave:** biosensores, electroquímica, medicina personalizada

La prevalencia del cáncer y las heridas crónicas ha experimentado un incremento significativo en las últimas décadas, alimentando la necesidad de avances continuos para avanzar en su investigación y atención sanitaria. Estas condiciones, aunque diferentes en su etiología, se caracterizan y están relacionadas entre sí por su capacidad de deteriorar la calidad de vida y requerir atención médica prolongada, consumiendo importantes recursos de los sistemas nacionales de salud. En este contexto, los biomarcadores y la medicina personalizada han emergido como herramientas cruciales para ambos campos, permitiendo la identificación de características específicas de las enfermedades a distintos niveles ómicos y, por tanto, ofreciendo un enfoque prometedor para optimizar los tratamientos aplicados mejorando los resultados clínicos. En particular, los biosensores electroquímicos, incorporados y reconocidos en el entorno clínico como dispositivos económicos, rápidos, sensibles y fácilmente integrables en el punto de atención están desempeñando un papel crucial en el manejo de estas enfermedades.

Así, durante el desarrollo de esta Tesis Doctoral, se han diseñado, optimizado, caracterizado y demostrado la aplicabilidad clínica real de tres bioplataformas asistidas por el empleo de microesferas magnéticas comerciales y basadas en transducción amperométrica sobre sustratos electródicos desechables para la determinación de biomarcadores con carácter diagnóstico y pronóstico para cáncer colorrectal y de páncreas, así como para heridas crónicas, incluyendo la proteína transmembrana CD-147 [1], el antígeno carbohidratado 19-9 (CA19-9) [2] y la enzima mieloperoxidasa (MPO) en exosomas y extractos celulares de pacientes con cáncer colorrectal de diferente capacidad metastática, muestras de suero de pacientes con cáncer de páncreas, y matrices simuladas de fluidos de heridas, respectivamente. Para ello, se han utilizado configuraciones de ensayo tipo sándwich implementadas sobre microesferas magnéticas empleando anticuerpos de detección conjugados con la enzima peroxidasa de rábano (HRP) (CD-147 y CA19-9) y redes metal-orgánicas (MOF) tipo NH<sub>2</sub>-MIL-101 (Fe) decoradas con múltiples moléculas de HRP (MPO), poniéndose de manifiesto una vez más, las extraordinarias capacidades analíticas y operacionales que ofrecen estas herramientas para proporcionar información biológica fiable acerca de la etiología y progreso de enfermedades mediante la biosensorización sensible de todo tipo de entidades moleculares.

### Referencias:

- [1] Pérez-Ginés, V.; Torrente-Rodríguez, R. M.; etc. Tackling CD147 exosome-based cell-cell signaling by electrochemical biosensing for early colorectal cancer detection. *Biosens. Bioelectron.*: X. **2022**, 100192.
- [2] Pérez-Ginés, V.; Torrente-Rodríguez, R. M.; etc. Electrochemical immunoplatform to help managing pancreatic cancer. *JEAC*. **2023**, 935, 117312.



## Uso de herramientas de Inteligencia Artificial para la optimización de procesos de tratamiento de muestras, para la identificación de agentes biológicos

García-Herrero, Clara A.<sup>1</sup>, Gómez-Gómez, María Milagros<sup>2</sup> y Bermejo-Higuera, Javier<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Área de Defensa Biológica. Departamento de Sistemas de Defensa NBQ. Instituto Nacional de Técnica Aeroespacial “Esteban Terradas” (INTA). Ctra. M-301, Km 10. 28330, Madrid.

<sup>2</sup>Departamento de Química Analítica, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Complutense de Madrid, Plaza Ciencias, 2, Ciudad Universitaria, 28040, Madrid

<sup>3</sup>Departamento de Sistemas TICS. Instituto Nacional de Técnica Aeroespacial “Esteban Terradas” (INTA). Ctra. M-301, Km 10. 28330, Madrid.

[cgarher@inta.es](mailto:cgarher@inta.es)

**Palabras clave:** IA, optimización, tratamiento de muestras.

Ante la creciente amenaza de posibles ataques terroristas con toxinas se ha generado la necesidad de desarrollar y validar procedimientos de detección e identificación de estos agentes [1]. El desarrollo de estos métodos permitiría una gestión rápida y eficaz de situaciones de crisis, minimizando el número de víctimas y el tiempo de resiliencia.

Una parte importante en la detección es la optimización del tratamiento de muestra previo a cualquier análisis. Tradicionalmente la optimización se realiza estudiando el efecto de un parámetro manteniendo constante el resto. Esta metodología no solo implica un gran número de ensayos, sino que, además, es incapaz de estudiar el efecto de la interacción entre parámetros [2].

En este trabajo se presenta un protocolo utilizando el software libre R [3], que reduce el número de ensayos necesarios para optimizar el tratamiento de las muestras sin perder información y sin comprometer el resultado final [4].

Para este trabajo se ha tomado como modelo una matriz alimenticia (harina) contaminada con la micotoxina deoxinivalenol (DON) y su posterior identificación por HPLC-MS. También se han utilizado datos publicados de la extracción de polisacáridos y polifenoles en fruta [5].

Primero se estudiarán los parámetros del proceso en busca de aquellos que puedan ser optimizados. Para ello se utilizarán el Diseño de Plackett Burman y Algoritmo Boruta. Una vez seleccionados los parámetros, se obtendrá su valor óptimo mediante Metodología de Superficie de Respuesta y Redes Neuronales Artificiales.

### Referencias:

- [1] Lopez-Muñoz F, Salas-Moreno P, Montero-Sánchez M, Suárez-Muñoz A, García-Crespín J, Díaz-Muñoz F, et al. Amenazas biológicas intencionadas: Implicaciones para la seguridad nacional. *Sanidad Militar*. **2021**, 77(2), 98–105.
- [2] Witek-Krowiak A, Chojnacka K, Podstawczyk D, Dawiec A, Pokomeda K. Application of response surface methodology and artificial neural network methods in modelling and optimization of biosorption process. *Bioresource technology*. **2014**, 160, 150–60.
- [3] R Core Team. *R: A language and environment for statistical computing* [Internet]. Vienna, Austria: R Foundation for Statistical Computing; **2018**.
- [4] Ferreira SLC, Bruns RE, Ferreira HS, Matos GD, David JM, Brandão GC, et al. Box-behnken design: An alternative for the optimization of analytical methods. *Analytica Chimica Acta*. **2007**, 597(2), 179–86.
- [5] Bu X, Xu Y, Zhao M, Li D, Zou J, Wang L, et al. Simultaneous extraction of polysaccharides and polyphenols from blackcurrant fruits: Comparison between response surface methodology and artificial neural networks. *Industrial Crops and Products*. **2021**, 170, 113682.

## SUPRAMOLECULAR CO-POLYMERIZATION OF C<sub>3</sub>-SYMMETRICAL STRUCTURES.

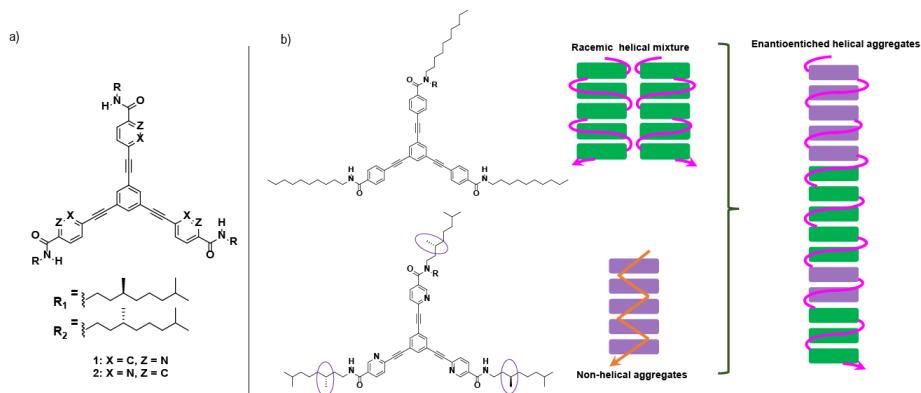
Lucía López, Adrián Morón Fátima García and Luis Sánchez

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

[lucial06@ucm.es](mailto:lucial06@ucm.es)

**Palabras clave:** supramolecular polymers, enantioenriched, co-polymerization.

Supramolecular polymers are of growing relevance in the last few decades due to their interesting properties in comparison to covalent polymers and some of their applications in optoelectronic devices and as sensors. In this context, C<sub>3</sub>-symmetrical oligo(phenylene ethynylene) tricarboxamides (OPE-TAs) have also been thoroughly studied, giving rise to helical structures with remarkable features.<sup>[1]</sup> With the objective of synthesizing electronically complementary units to those previously published, herein we report the synthesis and study of two derivatives of OPE-TAs endowed with pyridine units in their peripheral chains. This feature enhances the electron-accepting capacity of the monomers in comparison to their phenyl- analogues, thus changing the properties of the final aggregates. The formation of supramolecular structures is studied by means of variable concentration and temperature <sup>1</sup>H-NMR, as well as UV-Vis, FT-IR and circular dichroism (CD) spectroscopy. These studies show different behavior for derivatives **1** and **2**. While derivative **1** does not show any ability to form supramolecular assemblies, monomer **2** was able to aggregate by means of aromatic and H-bonding interactions. The differences between these two systems resides in the different relative position of the nitrogen of the pyridine, inhibiting the polymerization of the OPE-TA **1** due to the formation of a highly stable intramolecular H-bond. Surprisingly, despite the ability of **2** to self-assemble, the supramolecular entities did not show any dichroic signal. Their capacity of forming co-polymers with the phenyl- OPE-TAs has also been studied by the same experimental procedures. It is shown how, when mixed with the achiral phenyl- derivative, a shy dichroic signal is found. This is due to the copolymerization of both monomers, which acquire the helical pattern ascribable to the achiral derivative while compound **2** is able to transfer the asymmetry of its chiral centers. Finally, the visualization of some of the aggregates was possible by Atomic Force Microscopy (AFM).



**Figure 1.** a) Chemical structure of derivatives **1** and **2**. b) Schematic representation of the copolymerization process.

### Referencias:

- [1] Fátima García, Pedro M. Viruela, Emilio Matesanz, Enrique Ortí,\* and Luis Sánchez\*, *Chem, Eur. J.*, 2011, 17, 7755-7759.

## Desarrollo de andamios antimicrobianos y antioxidantes a partir de quitosano modificado con eugenol y grupos tiazolio.

Carolina Muñoz-Núñez<sup>1,2</sup>, Alexandra Muñoz-Bonilla<sup>2</sup>, Marta Fernández-García<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Departmento de Química-Física, Fac. Ciencias Químicas, UCM Pl. de las Ciencias(28040)Madrid

<sup>2</sup>Instituto de Ciencia y Tecnología de Polímeros (ICTP-CSIC), Madrid, España

[carolinamunoz@ictp.csic.es](mailto:carolinamunoz@ictp.csic.es)

**Palabras clave:** *quitosano, andamio, antimicrobiano, antioxidante*

En los últimos años, ha aumentado el interés por desarrollar estrategias eficaces para combatir los daños tisulares provocados por el envejecimiento, lesiones o enfermedades. La ingeniería de tejidos se presenta como una solución prometedora para la regeneración de tejidos, utilizando andamios que imitan la matriz extracelular. Entre los materiales investigados destacan los biopolímeros, en concreto el quitosano (CS). Es un polímero natural derivado de la desacetilación de la quitina presente en los exoesqueletos de crustáceos, destaca por su biocompatibilidad, biodegradabilidad y que se puede modificar químicamente para mejorar sus propiedades. En este estudio, el CS se modificó químicamente mediante N-acilación con el sistema de acoplamiento EDC/NHS y el yoduro 5-(2-((3-carboxipropanoil)oxi)ethyl)-3,4-dimetiltiazol-3-ilo (MTBAQ) obteniendo el primer derivado CS-MTBAQ [1], que mostró buenas propiedades antimicrobianas. Después, empleando el mismo sistema para la reacción, se sintetizó con ácido tioglicólico (TGA) el segundo derivado CS-TGA [2], que posteriormente experimentó una reacción de química 'click' tiol-eno con eugenol, resultando en un derivado secundario de quitosano (CS-TGA-Eu) con propiedades antioxidantes mejoradas. Los andamios obtenidos se entrecruzaron con genipina para evitar su disolución en medio acuoso, resultando en estructuras con color azulado [3].

Los derivados de CS fueron caracterizados mediante resonancia magnética nuclear (NMR), espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) y análisis termogravimétrico (TGA) para estudiar la degradación térmica en atmósfera inerte. Se estudiaron las propiedades antioxidantes en comparación con el CS utilizando la prueba del radical libre DPPH y la actividad antimicrobiana se evaluó contra bacterias grampositivas y gramnegativas. Finalmente, se evalúan las propiedades antioxidantes, antimicrobianas, viabilidad celular y biodegradación de los andamios desarrollados.

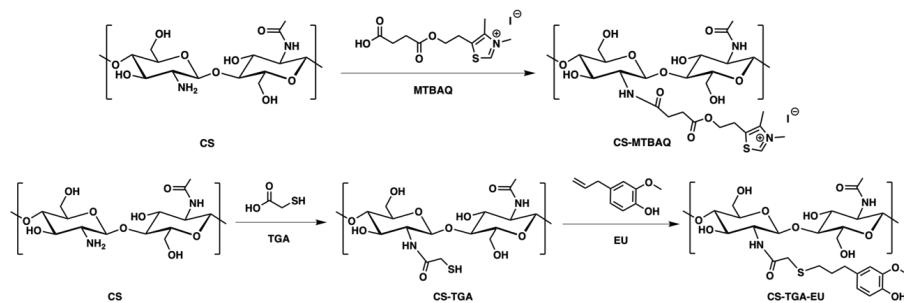


Figura 1: Síntesis de los derivados CS-MTBAQ y CS-TGA-Eu

- [1] Muñoz-Núñez, C., Cuervo-Rodríguez, R., Echeverría, C., Fernández-García, M., & Muñoz-Bonilla, A. Synthesis and characterization of thiazolium chitosan derivative with enhanced antimicrobial properties and its use as component of chitosan based films. *Carbohydrate Polymers*, (2023) 302, 120438.
- [2] Geisberger, G., Gyenge, E. B., Hinger, D., Käch, A., Maake, C., & Patzke, G. R. Chitosan-thioglycolic acid as a versatile antimicrobial agent. *Biomacromolecules*, (2013) 14(4), 1010-1017.
- [3] Yan, L. P., Wang, Y. J., Ren, L., Wu, G., Caridade, S. G., Fan, J. B., ... & Reis, R. L. Genipin-cross-linked collagen/chitosan biomimetic scaffolds for articular cartilage tissue engineering applications. *Journal of Biomedical Materials Research Part A*, (2010) 95(2), 465-47

## DYNAMIC PORPHYRIN CAGES WITH EXCEPTIONAL FEATURES FOR HOST-GUEST CHEMISTRY

A. Priscila Gia,<sup>1</sup> Alberto de Juan<sup>1</sup> and David González-Rodríguez.<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>*Nanostructured Molecular Systems and Materials Group, Organic Chemistry Department, Science Faculty, Autonomous University of Madrid, 28049 Madrid, Spain.*

<sup>2</sup>*Institute for Advanced Research in Chemical Sciences (IAdChem), Autonomous University of Madrid, 28049 Madrid, Spain.*

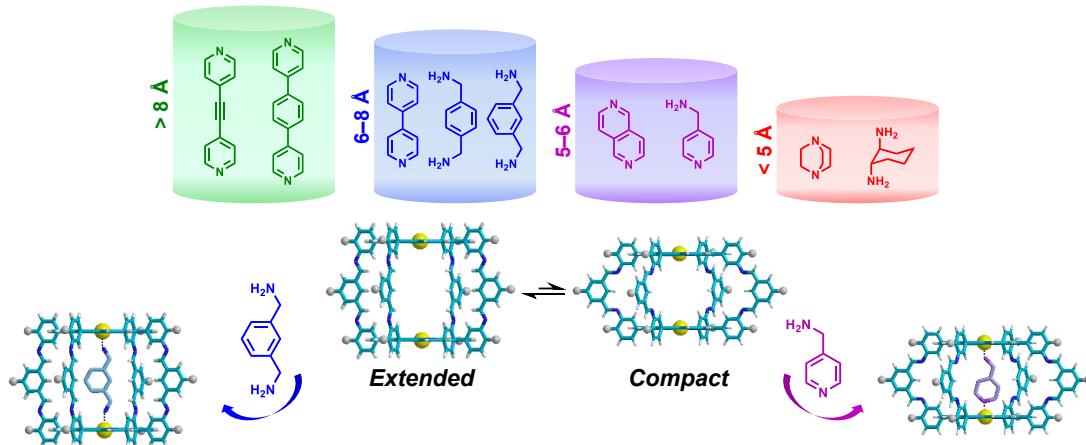
[allison.gia@uam.es](mailto:allison.gia@uam.es)

**Palabras clave:** *porphyrin cage, host-guest chemistry, supramolecular structure...*

In recent times, organic molecular cages based on porphyrins have been widely studied due to their exceptional ability to host different kind of molecules into their inner cavities as well as their interesting (photo)catalytic properties. [1,2]

In this communication, novel porphyrin cages were attained by employing the self-assembly strategy and the bottom-up approach, where dynamic covalent bonds were formed by means of the imine condensation reaction in thermodynamic conditions. Two isomeric cages can be achieved depending on whether the amine group is placed in the porphyrin or in the linker, called N=C and C=N cages, respectively. Furthermore, according to the arrangement of these imine bonds, the molecular cage could present two main conformations: extended and compact.

Interestingly, the conformational equilibrium can be modified to obtain the less favored conformation through the employment of molecules with different sizes to establish host-guest complexes. As a result, a flexible inner cavity is obtained, and outscoring values of  $K_a$  are registered.



**Figure 1.** Conformational control in porphyrin cage through host-guest chemistry.

### References:

- [1] Durot, S.; Taesch, J.; Heitz, V. *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 8542.
- [2] Mukhopadhyay, R. D.; Kim, Y.; Koo, J.; Kim, K. *Acc. Chem. Res.* **2018**, *51*, 2730.

## HYBRID LIGHT EMITTING ARRAY FOR THE WIRELESS ELECTROLUMINESCENT ANALYSIS OF MYCOTOXINS

<sup>1</sup>MOYA-CAVAS, Tamara; <sup>3</sup>ARIAS-ARANDA, Leslie R.; <sup>3</sup>SALINAS, Gerardo; <sup>3</sup>SOJIC, Neso;  
<sup>2</sup>ORELLANA, Guillermo

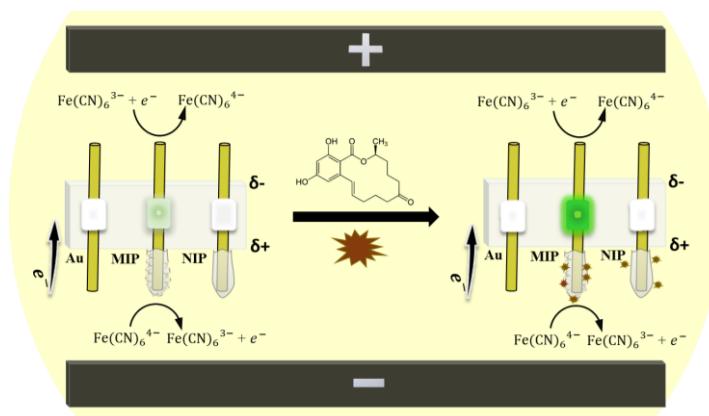
*Departments of <sup>1</sup>Analytical Chemistry and <sup>2</sup>Organic Chemistry, Chemical Optosensors & Applied Photochemistry Group (GSOLFA), Faculty of Chemistry, Complutense University of Madrid, Spain. <sup>3</sup>University of Bordeaux, CNRS, Bordeaux INP, ISM, UMR 5255, F-33607 Pessac, France.*

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

**Palabras clave:** *Molecularly imprinted polymers, mycotoxins, wireless electroluminescent analysis*

Molecularly imprinted polymers (MIPs) act as artificial "antibodies" providing molecular recognition along with cost-effective production, versatility, stability, and reusability. These features have propelled their widespread application, particularly to detect food contaminants. Mycotoxins are secondary metabolites of health concern produced by various fungi that grow on cereals, fruits, vegetables, etc. Currently, more than 60% of globally consumed food contains multiple mycotoxins. Therefore, there is a pressing need for easy and rapid analysis of these contaminants [1].

In this work we designed a hybrid light emitting array for the wireless electroanalysis of zearalenone (ZON) based on electroluminescence spectroscopy. This device capitalizes on the efficient molecular recognition of the mycotoxin by a tailored MIP, coupled to the emission of light from a light-emitting diode (LED) for an optical readout [2]. The hybrid polymeric-microelectronic device was designed using a MIP and gold wire as the anode and cathode of the LED, respectively. The anode was functionalized with polymerizable groups on its surface to yield a MIP nanolayer that produces an instantaneous response in the presence of the target mycotoxin. By applying an electric field, the induced redox reactions trigger the light emission when the mycotoxin binds to the MIP (or to the non-imprinted polymer, NIP, as a control). The LED electroluminescence intensity is proportional to the analyte concentration, opening up the possibility to quantify several mycotoxins in food samples.



**Figure.** Illustration of a hybrid wireless light-emitting system for ZON analysis using bipolar electrochemistry, with an artistic depiction of the polymer-functionalized gold wire (MIP or NIP), chemical reactions, and electron flux.

### Referencias:

- [1] Moya-Cavas, T.; Navarro-Villoslada, F.; Urraca, J.L.; Serrano, L.A.; Orellana, G.; Moreno-Bondi, M.C. Simultaneous Determination of Zearalenone and Alternariol Mycotoxins in Oil Samples Using Mixed Molecularly Imprinted Polymer Beads. *Food Chem.* **2023**, 412, 135538.
- [2] Liu, M.; Salinas, G.; Yu, J.; Cornet, A.; Li, H.; Kuhn, A.; Sojic, N. Endogenous and Exogenous Wireless Multimodal Light-Emitting Chemical Devices. *Chem. Sci.* **2023**, 14, 10664–10670.

# **CUARTA SESIÓN**

**9 de julio de 2024**

**(9:30 – 11:30)**

Moderadores:

Sara Cembellín

Almudena Inchausti

## A metal-free photocatalytic strategy to generate C(sp<sup>2</sup>)–C/C(sp<sup>2</sup>)–X bonds using a Nile Red based COF

**Diego G. Matesanz,<sup>a</sup> Marta Gordo-Lozano,<sup>b</sup> Marcos Martínez-Fernández,<sup>b</sup> Pedro Almendros,<sup>c</sup> José L. Segura<sup>b\*</sup> and Sara Cembellín<sup>a\*</sup>**

<sup>a</sup>*Green Catalysis Laboratory, Department of Organic Chemistry, Faculty of Chemistry, Universidad Complutense de Madrid, 28040, Madrid, Spain.*

<sup>b</sup>*Macromolecular and Heterocyclic Organic Materials Group, Department of Organic Chemistry, Faculty of Chemistry, Universidad Complutense de Madrid, 28040, Madrid, Spain.*

<sup>c</sup>*Instituto de Química Orgánica General, IQOG-CSIC, Juan de la Cierva 3, 28006, Madrid, Spain.*

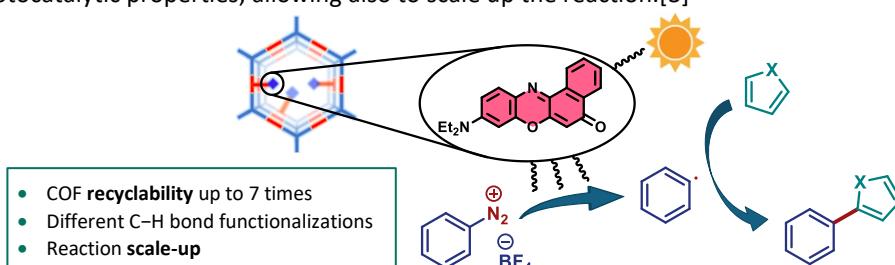
[digarc20@ucm.es](mailto:digarc20@ucm.es)

**Key words:** photocatalysis, metal-free, COFs, C-H functionalization, Nile Red

During the past decade, visible light photocatalysis has emerged as a powerful tool in organic synthesis thanks to its selectivity, mild reaction conditions and good group tolerance. The use of an inexpensive, renewable, and safe energy source makes this strategy sustainable and environmentally friendly, contributing to the principles of Green Chemistry. However, photocatalytic reactions pose certain challenges as difficulties in scaling-up, poor recyclability of the catalysts or low reproducibility, causing the loss of interest in the industry.[1]

The employment of porous organic materials, specifically covalent organic frameworks (COFs), can offer a solution for above-mentioned problems. Their regularity, high surface area and robust structure qualify them as excellent supports for incorporating photoactive species, as Nile Red, enhancing stability and facilitating efficient catalytic reactions. A previous work shows potential applications in the preparation of a ratiometric sensor of polarity and acidity using a Nile Red-based COF, but it has never been applied to photocatalytic reactions before.[2]

In this work, we have studied the photocatalytic activity of a Nile Red-based COF in different metal-free C–H bond functionalizations (Figure 1). Using this material not only aryl radicals can be generated, but also thiocyanate and aldehydes can be incorporated over different aromatic and heteroaromatic rings from a radical precursor. Moreover, the material can be recycled up to 7 times without any loss of its photocatalytic properties, allowing also to scale up the reaction.[3]



**Figure 1.** Photocatalytic activity of Nile red-based COF in one of its applications.

### References:

- [1] Candish, L.; Collins, K. D.; Cook, G. C.; Douglas, J. J.; Gómez-Suárez, A.; Jolit, A.; Keess, S. Photocatalysis in the Life Science Industry. *Chem. Rev.* **2022**, 122, 2907-2980.
- [2] (a) Liang, Z.; Shen, R.; Ng, Y. H.; Fu, Y.; Ma, T.; Zhang, P.; Li, Y.; Li, X. Covalent organic frameworks: Fundamentals, mechanisms, modification and applications in photocatalysis. *Chem. Catalysis.* **2022**, 2, 2157-2228. (b) Martínez-Fernández, M.; Gavara, R.; Royuela, S.; Fernández-Ecija, L.; Martínez, J. I.; Zamora, F.; Segura, J. L. Following the light: 3D-printed COF@poly(2-hydroxyethyl methacrylate) dual emissive composite with response to polarity and acidity. *J. Mater. Chem. A.* **2022**, 10, 4634-4643.
- [3] Manuscript under preparation.

**Acknowledgments:** This work was supported by MCIN/AEI /10.13039/501100011033/FEDER (Project PID2021-125982OA-I00, TED2021-129886B-C43, PID2022-138908NB-C33 and PID2021-122183NB-C21).



## Characterization of PLA and Ecovio based films plasticized with different citric acid esters of mono and diglycerides (CITREMs).

Ignacio Mena Prado <sup>1</sup>, Adolfo del Campo García <sup>2</sup>, Alexandra Muñoz Bonilla <sup>1</sup>

<sup>1</sup> Instituto de Ciencia y Tecnología de Polímeros, C/ Juan de la Cierva 3, 28006, Madrid.

<sup>2</sup> Institute of Cerámica y Vidrio, C/ Kelsen 5, 28049, Campus de Cantoblanco, Madrid.

*imena@ictp.csic.es*

**Palabras clave:** Active packaging, Antioxidant properties, Antimicrobial properties, Biopolymers, Citrem.

The current trends in finding new plasticizers that present non-toxicity and lower migration have been explored in this study. Biobased and compostable materials based on poly(lactic acid) (PLA) and poly(butylene adipate-co-terephthalate) (PBAT), along with antimicrobial and antioxidant plasticizers, were developed for food packaging applications. A derivative of citric acid bearing free carboxylic acid groups (CITREM-LR), usually used as food additive [1], was evaluated for the first time as plasticizer and compared with another biobased and safe plasticizer, SOFT-NSAFE, which is an acetic acid ester of monoglycerides [2]. PLA and Ecovio (blend of PLA and PBAT) films containing 10% of biobased plasticizers (CITREM-LR and SOFT-NSAFE) were prepared by melt extrusion and compression molding.

Thermal properties of the blends were evaluated by conventional techniques such as differential scanning calorimetry (DSC) and thermogravimetric analysis (TGA), while the mechanical properties were studied by tensile testing, the antimicrobial properties were evaluated by the standard method E2149-13a and antioxidant properties were analysed by Bloid's method. The biodegradation of the samples was determined following the UNE-EN ISO 20200 standard under compost conditions. To obtain more information about the degradation process, DSC and Raman spectroscopy were complementary used.

The results showed that the incorporation of CITREM-LR gives to the films antioxidant properties, antimicrobial activity against food-borne bacteria (*Staphylococcus aureus*), and an improve in the mechanical properties, while the thermal properties are maintained or even improved. Likewise, the addition of SOFT gives antioxidant properties, antimicrobial activity against food-borne bacteria (*Staphylococcus aureus*), while the mechanical and thermal properties are maintained. The films also preserved their compostability as demonstrated by an exhaustive characterization of the films under industrial composting conditions.

Therefore, the results obtained in this work reveal the potential of these biocomposites as an appropriated material for antioxidant and compostable food packaging.

### Referencias:

- [1] S. Amara *et al.*, "In vitro digestion of citric acid esters of mono- and diglycerides (CITREM) and CITREM-containing infant formula/emulsions," *Food Funct.*, vol. 5, no. 7, pp. 1409–1421, **2014**, doi: 10.1039/c4fo00045e.
- [2] R. Lundsgaard, G. M. Kontogeorgis, J. K. Kristiansen, and T. F. Jensen, "Modeling of the migration of glycerol monoester plasticizers in highly plasticized poly(vinyl chloride)," *J. Vinyl Addit. Technol.*, vol. 15, no. 3, pp. 147–158, **2009**, doi: 10.1002/vnl.20193.



## Amide-Linked Fluorinated Covalent Organic Framework for Hydrogen Peroxide Electrogeneration

Miguel Jiménez-Duro,<sup>1</sup> Emiliano Martínez-Periñán,<sup>2</sup> Marcos Martínez-Fernández,<sup>1</sup> José I. Martínez,<sup>3</sup> Encarnación Lorenzo,<sup>2</sup> and José L. Segura<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Dept. of Organic Chemistry. Faculty of Chemistry, Complutense Univ. of Madrid, 28040, Madrid

<sup>2</sup>Dept. of Analytical Chemistry, Faculty of Chemistry Campus de Cantoblanco - Ctra. Colmenar, Madrid, 28049 <sup>3</sup>Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid (ICMM-CSIC), 28049, Madrid

[mijim03@ucm.es](mailto:mijim03@ucm.es)

**Palabras clave:** COF, ORR, post-synthesis, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, electrocatalyst, fluorine, amide

The high energy demand of the evolving world opens the door to develop more sustainable and environmentally friendly energy sources.[1] Oxygen reduction reaction (ORR) is a promising candidate, being the 2e<sup>-</sup> pathway of great interest for the green production of hydrogen peroxide.[2] Metal-free covalent organic frameworks (COFs) electrocatalysts present a suitable alternative to substitute the noble-metals more commonly employed in this application.[3] However, the lability of the linkages building up the framework raises an issue for their long-term use and application in aggressive media.[4] Herein, a stable amide-linked COF is reported through post-synthetic modification of a previously reported imine-linked COF proven to be effective as an electrocatalyst, enhancing its chemical stability and electrochemical response. It is found that after the linkage transformation, the new electrocatalyst displays a higher selectivity toward the H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> production (98.5%) and an enhanced turnover frequency of 0.155 s<sup>-1</sup>, which is among the bests reported to date for metal-free and COF based electrocatalysts. The results represent a promising step forward for metal-free non pyrolyzed electrocatalysts, improving their properties through post-synthetic linkage modification for long-term operation.

### Referencias:

- [1] M. Winter, R. J. Brodd, What Are Batteries. Fuel Cells, and Supercapacitors?. *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 4245.
- [2] Y. Zheng, P. Wang, W.-H. Huang, C.-L. Chen, Y. Jia, S. Dai, T. Li, Y. Zhao, Y. Qiu, G. I. N. Waterhouse, G. Chen. Toward More Efficient Carbon-Based Electrocatalysts for Hydrogen Peroxide Synthesis: Roles of Cobalt and Carbon Defects in Two-Electron ORR Catalysis. *Nano. Lett.* **2023**, *23*, 1100.
- [3] Y. Xu, P. Cai, K. Chen, Q. Chen, Z. Wen, L. Chen. Hybrid Acid/alkali All Covalent Organic Frameworks Battery. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2023**, *62*, 202215584.
- [4] X. Li, S. Cai, B. Sun, C. Yang, J. Zhang, Y. Liu. Chemically Robust Covalent Organic Frameworks: Progress and Perspective. *Matter* **2020**, *3*, 150.



## DEGRADACIÓN DE TINTES ORGÁNICOS A TRAVÉS DE SEMICONDUCTORES POLIMÉRICOS NANOESTRUCTURADOS

Jose Sena-Fernández<sup>1</sup>, Esther Rebollar<sup>2</sup>, Tiberio A. Ezquerra<sup>1</sup>, Aurora Nogales<sup>1</sup>

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

<sup>2</sup> Instituto de Química Física Blas Cabrera (IQF-CSIC) Serrano 119, 28006 Madrid

[jose.sena@csic.es](mailto:jose.sena@csic.es)

**Palabras clave:** polímero, nanopartículas, NPs, poli(3-hexiltiофено), P3HT, éster metílico del [6,6]-fenil-C<sub>71</sub>-butírico, fotodegradación; azul de metileno, P3HT:PC<sub>71</sub>BM, flash, miniemulsión

En los últimos años, los polímeros semiconductores han adquirido un gran interés debido a sus propiedades ópticas, electrónicas y mecánicas, bajo peso y coste, biocompatibilidad o procesabilidad química/estructural. En consecuencia, su desarrollo ha avanzado considerablemente. Se ha puesto especial interés en estudiar estos materiales mediante nanoestructuración para aumentar el área efectiva y, así poder mejorar y maximizar sus propiedades. Uno de los métodos utilizados, que es respetuoso con el medio ambiente, se basa en preparar nanopartículas (NPs) de polímeros semiconductores formando tintas funcionales a base de agua [1], pudiendo ajustar el tamaño y la estructura de las partículas con las condiciones de preparación [2].

Entre los muchos materiales estudiados hasta ahora, el poli(3-hexiltiофено) (P3HT) es uno de los polímeros conjugados paradigmáticos. En general, la investigación en este sistema se ha orientado en mejorar el rendimiento de las células solares orgánicas [3]. Sin embargo, el P3HT puede usarse en muchas más aplicaciones, como sensores, fotodetectores y transistores [4]. Además, debido a sus propiedades electrónicas, su absorción en el rango ultravioleta-visible y su buena estabilidad (electro)química, el P3HT también se puede utilizar como photocatalizador [5], una aplicación que está ganando importancia debido a la creciente falta de agua limpia causada por colorantes orgánicos, entre otros, muy difíciles de tratar y eliminar. De hecho, según la Organización Mundial de la Salud (OMS), en 2025 más del 50% de la población mundial vivirá en un entorno con escasez de agua.

Nuestro enfoque consiste en estudiar la fotodegradación de un contaminante modelo en agua, el azul de metileno, a través de la adición de NPs de P3HT y de poli (3-hexiltiофено):éster metílico del [6,6]-fenil-C<sub>71</sub>-butírico (P3HT:PC<sub>71</sub>BM). Se han empleado dos preparaciones diferentes de NPs: flash y miniemulsión [1] y se ha caracterizado su tamaño y agregación, sus propiedades ópticas y su cristalinidad. Se discutirá el papel de todas estas propiedades y se relacionarán con su rendimiento como photocatalizadores.

### Referencias:

- [1] Gutiérrez-Fernández, E., Cui, J., Martínez-Tong, D. and Nogales, A., Preparation, Physical Properties, and Applications of Water-Based Functional Polymer Inks *Polymers*, **2021**, 13, 1419.
- [2] Gutiérrez-Fernández, E., Ezquerra, T., Rebollar, E., Cui, J., Marina, S., Martín, J. and Nogales, A., Photophysical and structural modulation of poly(3-hexylthiophene) nanoparticles via surfactant-polymer interaction, *Polymer*, **2021**, 218, 123515.
- [3] Jung, E. H., Jeon, N. J., Park, E. Y., Moon, C. S., Shin, T. J., Yang, T. Y., Noh, J. H., & Seo, J. Efficient, stable and scalable perovskite solar cells using poly(3-hexylthiophene). *Nature*, **2019**, 567(7749), 511–515.
- [4] Griffith, M., Holmes, N., Elkington, D., Cottam, S., Stamenkovic, J., Kilcoyne, A. and Andersen, T., Manipulating nanoscale structure to control functionality in printed organic photovoltaic, transistor and bioelectronic devices, *Nanotechnology*, **2019**, 31, 092002.
- [5] Ramar, P., Aishwarya, B. and Samanta, D., A photocatalytic chip inspired from the photovoltaics of polymer-immobilized surfaces: self-assembly and other factors, *Chemical Communications*, **2021**, 57, 12964-12967

## COVALENT ORGANIC FRAMEWORKS BASED ON MULTI-COMPONENT SYNTHESIS FOR PHOTOCONDUCTIVITY

Marta Gordo-Lozano,<sup>1</sup> Marcos Martínez-Fernández,<sup>1</sup> José I. Martínez,<sup>2</sup> Shu Seki,<sup>3</sup> Rajendra Prasad Paitandi<sup>3</sup> and José L. Segura<sup>1</sup>

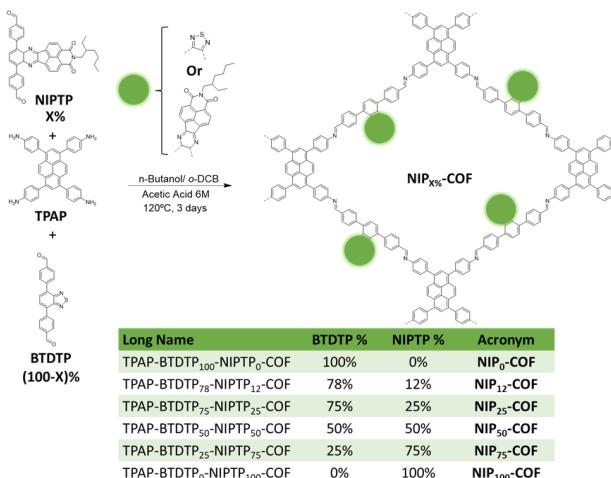
<sup>1</sup> Dept. of Organic Chemistry. Faculty of Chemistry, Complutense Univ. of Madrid, 28040 Madrid (Spain). <sup>2</sup> Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid (ICMM-CSIC), 28049 Madrid, Spain

<sup>3</sup> Department of Molecular Engineering, Graduate School of Engineering, Kyoto University, Nishikyo-ku, Kyoto 615-8510, Japan

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

**Palabras clave:** covalent organic frameworks, cristalinity, porosity, photoconductivity

Covalent Organic Frameworks (COFs) are a series of porous and crystalline polymers which present properties like pre-designability and the ability to fine-tune the pore wall interface.[1] Furthermore, multi-component reactions are gaining popularity as a new approach to obtain modified compositions of the aromatic skeleton without the loss of porosity or long-range order associated with post-synthetic modifications.[2,3] Additionally, integration of chromophores into the framework has been shown to affect optical properties of the material, [4] To this end, NIPTP, an electron deficient chromophore, together with TPAP and BTDTDP were synthesized and, using a multicomponent synthesis approach under solvothermal conditions, NIP<sub>x%</sub>-COFs were obtained. The materials have been characterized and their photoconductivity has been studied in Professor Shu Seki's research group in Japan.



Scheme 1. General synthesis procedure of NIP<sub>x%</sub>-COF.

### References

- [1] L. Deng, Z. Ding, X. Ye, D. Jiang, Covalent Organic Frameworks: Chemistry of Pore Interface and Wall Surface Perturbation and Impact on Functions, *Acc Mater Res* **3**, 2022, 879–893.
- [2] L. Frey, O. Oliveira, A. Sharma, R. Guntermann, S.P.S. Fernandes, K.M. Cid-Seara, H. Abbay, H. Thornes, J. Rocha, M. Döblinger, T. Kowalczyk, A. Rao, L.M. Salonen, D.D. Medina, Building Blocks and COFs Formed in Concert —Three-Component Synthesis of Pyrene-Fused Azaacene Covalent Organic Framework in the Bulk and as Films, *Angew. Chem.*, **2023**, 135.
- [3] J.L. Segura, S. Royuela, M. Mar Ramos, Post-synthetic modification of covalent organic frameworks, *Chem. Soc. Rev.*, **2019**, 48, 3903–3945.
- [4] Z. Li, K. Geng, T. He, K.T. Tan, N. Huang, Q. Jiang, Y. Nagao, D. Jiang, Editing Light Emission with Stable Crystalline Covalent Organic Frameworks via Wall Surface Perturbation, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2021**, 60, 19419–19427.

## SELECCIÓN DE MATERIALES Y FLUIDOS CALOPORTADORES PARA INTERCAMBIADORES DE CALOR DE PLANTAS DE CONCENTRACIÓN SOLAR

J. Chaves González, M. I. Lasanta Carrasco y F. J. Pérez Trujillo

*<sup>1</sup>Departamento de Ingeniería Química y de Materiales, Facultad de Ciencias Químicas,  
Universidad Complutense de Madrid, Pl. de las ciencias 2, 28040, Madrid*

*[jachaves@ucm.es](mailto:jachaves@ucm.es)*

**Palabras clave:** *CSP, Sales fundidas, corrosión*

El cambio climático está desencadenando una crisis energética global, lo que hace imperante la adopción de energías renovables que puedan mitigar los efectos del calentamiento global. La energía termosolar es una de las opciones que más crecen en popularidad y puede ser un poderoso aliado en la lucha contra el calentamiento global, ya que utiliza la energía del sol para generar electricidad de manera sostenible y reducir la dependencia de fuentes de energía no renovables. Además, la energía termosolar es una fuente de energía limpia y silenciosa, lo que la hace ideal para áreas rurales y urbanas, y puede ser utilizada para satisfacer la demanda de electricidad en momentos de alta demanda. Con la energía termosolar, podemos reducir nuestras emisiones de gases de efecto invernadero, proteger el medio ambiente y garantizar un futuro más sostenible para las generaciones futuras.

Las plantas de concentración solar (o CSP por sus siglas en inglés) se basa en la redirección de los rayos del Sol, mediante unos heliostatos, a un receptor por el que circula un fluido caloportador que generalmente son aceites orgánicos o sales fundidas. Las sales fundidas, como ventaja frente a los aceites orgánicos, presentan más seguridad de cara a su utilización en las plantas y una mayor capacidad de generar electricidad gracias a su alto calor específico [1]. Sin embargo, las sales fundidas producen más corrosión a los materiales encargados de conducir o almacenar este tipo de fluidos.

En este trabajo de tesis, se explorarán nuevas oportunidades para mejorar la eficiencia y sostenibilidad de las plantas de concentración solar (CSP). Para lograr esto, se seleccionarán materiales para la construcción de intercambiadores de calor, un componente crítico en las plantas CSP que sufre corrosión debido a la exposición a sales fundidas y vapor a altas temperaturas. Además, se investigarán nuevos fluidos caloportadores que aumenten el rendimiento de las plantas y sean compatibles químicamente con los materiales de construcción seleccionados. Los resultados de este estudio se verificarán en laboratorio y, posteriormente, en plantas piloto que simulan las condiciones reales de una planta industrial, lo que permitirá evaluar la viabilidad y eficacia de los materiales y fluidos innovadores en un entorno más realista.

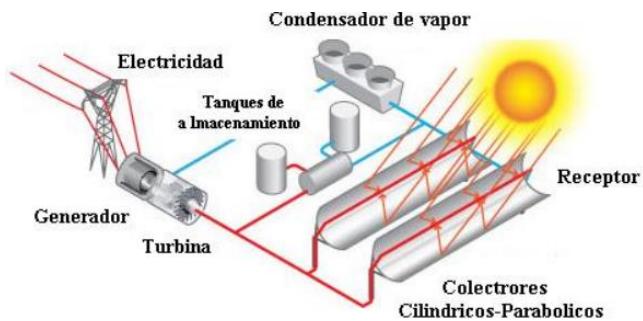


Figura 1: Esquema de planta Termosolar con tecnología de Cilindro Parabólico.

### Referencias:

- [1] Wadekar V. V. Ionic liquids as heat transfer fluids – An assessment using industrial exchanger geometries. *Applied Thermal Engineering*. **2017**. 111:1581-1587.

# **QUINTA SESIÓN**

**9 de julio de 2024**

**(12:00 – 14:00)**

Moderadores:

Eloy Povedano

Sara Santiago



## MULTIPLEXADO ELECTROQUÍMICO DE INTERLEUCINAS RELACIONADAS CON ENFERMEDADES INFLAMATORIAS INTESTINALES

Lorena García Rodrigo, Claudia Ramos López y Esther Sánchez Tirado

*Departamento de Química Analítica, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Complutense de Madrid, Plaza de las Ciencias 2, 28040, Madrid.*

[lorega05@ucm.es](mailto:lorega05@ucm.es)

**Palabras clave:** *Inflamación intestinal, enfermedad de Crohn, interleucinas, nanocelulosa, biosensor electroquímico.*

Las principales formas de enfermedad inflamatoria intestinal (EII) humana que se conocen son la enfermedad de Crohn (EC) y la colitis ulcerosa (CU). La EC es un trastorno inmunomediado que se caracteriza por una inflamación crónica recurrente en diversas secciones del tracto gastrointestinal debido a un desequilibrio entre el epitelio intestinal, la microbiota intestinal y la respuesta inmunitaria innata. La presencia de defectos en la pared intestinal junto con una disfunción en los mecanismos reguladores conduce a la liberación de una serie de interleucinas (IL) que inician, intensifican y favorecen la respuesta inmunitaria inflamatoria. Entre ellas, el sistema IL-12/IL-23 contribuye a la aparición de la inflamación intestinal y genera distintos efectos en la promoción de la tumorigénesis, la progresión del cáncer y los mecanismos de resistencia asociados con esta EC. [1] De esta manera, el desarrollo de nuevas herramientas analíticas que posibiliten la detección de estos biomarcadores clínicos es fundamental en el diagnóstico y seguimiento de los pacientes con EII.

En este sentido, se ha desarrollado un inmunosensor electroquímico dual para la determinación simultánea de los biomarcadores de Crohn IL-12 e IL-23 empleando electrodos de carbono serigrafiados duales (SPCdEs) modificados con un compuesto de nanotubos de carbono y nanocelulosa cristalina (MWCNTs/CNC) que actúa como sustrato para la inmovilización de anticuerpos de captura. La CNC es un nanomaterial biopolimérico, biocompatible y biodegradable de alta superficie que se caracteriza por la presencia de un gran número de grupos -OH disponibles para la incorporación de diferentes biomoléculas. Aunque este nanomaterial es intrínsecamente no conductor, al combinarse con MWCNTs puede emplearse para aplicaciones electroquímicas. Además, la CNC constituye un medio de dispersión eficaz para los MWCNTs evitando su aglomeración, por lo que la incorporación del nanomaterial híbrido resultante a las superficies de los electrodos proporciona nuevas funcionalidades como una conductividad eléctrica mejorada, una alta resistencia mecánica y una mayor superficie. [2]

Una vez caracterizado el nanocompósito y los electrodos, se optimizaron las variables experimentales implicadas en la preparación y funcionamiento del inmunosensor dual y se desarrolló un método para la determinación simultánea de ambas interleucinas estableciéndose las características analíticas adecuadas. El buen rendimiento analítico del inmunosensor dual permite la determinación sensible y selectiva de los biomarcadores diana en muestras clínicas de individuos sanos y pacientes diagnosticados con EC en un tiempo de ensayo mucho más corto que el requerido para el método de referencia ELISA, lo que hace que estos dispositivos sean muy prometedores para su uso por personal poco cualificado en entornos descentralizados.

### Referencias:

- [1] Núñez-Sánchez, M.A.; Melgar, S.; O'Donoghue, K.; Martínez-Sánchez, M.A.; Fernández-Ruiz, V.E.; Ferrer-Gómez, M.; Ruiz-Alcaraz, A.J.; Ramos-Molina, B. Crohn's Disease, Host–Microbiota Interactions, and Immunonutrition: Dietary Strategies Targeting Gut Microbiome as Novel Therapeutic Approaches. *Int. J. Mol. Sci.* **2022**, 23, 8361.
- [2] Uşurelu, C.D.; Panaiteescu, D.M. Nanocellulose/Nanodiamond Hybrids: A Review. *Macromol* **2023**, 3, 400-420.

## INCORPORACIÓN DE FOSFATOS EN RECUBRIMIENTOS FPEO MEDIANTE CONVERSIÓN QUÍMICA EN ALEACIÓN DE MAGNESIO AZ31B

Marlon H. Guerra Mutis<sup>1</sup>, Jesus M. Vega<sup>1</sup>, Raul Arrabal Duran<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Ingeniería Química y Ciencia de Materiales, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Complutense de Madrid, Av. Complutense, Moncloa - Aravaca, 28040 Madrid

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

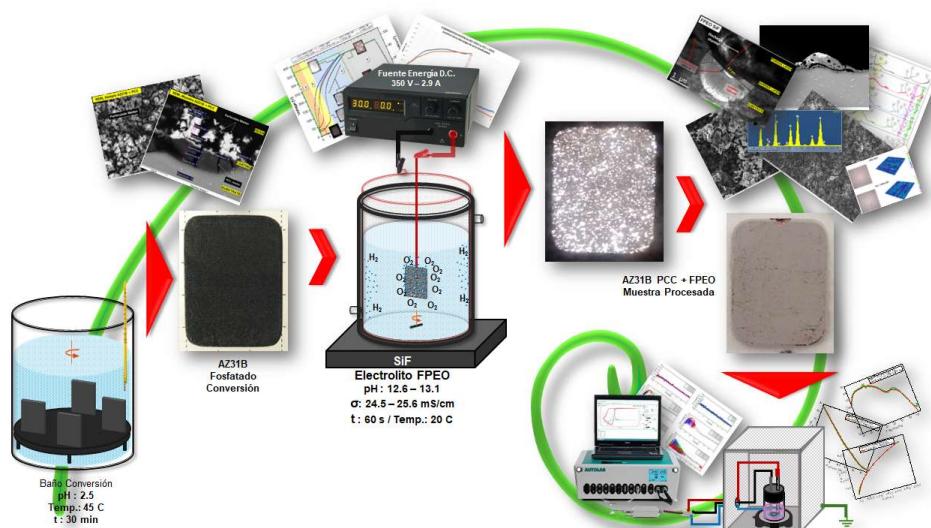
**Palabras clave:** Oxidación Electrolítica por Plasma, Conversión Química, Aleaciones de Magnesio, Recubrimientos cerámicos.

Está ampliamente demostrado que el proceso para el desarrollo de recubrimientos cerámicos en aleaciones de magnesio mediante Oxidación Electrolítica Rápida por Plasma (Flash Plasma Electrolytic Oxidation – FPEO –) es un proceso limpio y eficiente en términos de los tiempos de tratamiento requeridos y bajo consumo de energía.

Así mismo, los procesos de Conversión Química (Chemical Conversion – CC –) han sido ampliamente utilizados y han estado vigentes durante mucho tiempo en la industria debido a su practicidad, aunque, los recubrimientos resultantes presenten limitaciones en la calidad.

En este estudio, y con el fin de evaluar la sinergia existente entre los procesos de tratamiento superficial CC y FPEO en aleación de magnesio AZ31B, en lo que corresponde a su resistencia final a procesos corrosivos, se han obtenido recubrimientos cerámicos FPEO en la superficie de muestras de aleación de magnesio previamente tratadas en baños de conversión química base fosfato (Phosphate Conversion Coating – PCC –), en las cuales se observa resistencia a corrosión que se evidencia en impedancias del orden de  $10^6$  Ohm·cm<sup>2</sup> estables en el tiempo, al estar inmersas en disolución NaCl al 0.5% en peso.

A partir del resultado en este caso particular se visualiza que, la incorporación de compuestos “a medida” en las formulaciones para las soluciones CC y para los electrolitos FPEO, definen la línea para aplicaciones específicas en donde se requiera que la respuesta del recubrimiento sea funcional y no solo en términos de resistencia a procesos de corrosión.





## Estudio del daño por hidrógeno en aceros para almacenamiento de hidrógeno. Mitigación del fenómeno mediante tratamiento de la superficie con láser

Jesús Carreras<sup>1</sup>, Susana Merino y Gonzalo de Diego

<sup>1</sup>División de Materiales de Interés energético, Departamento de Tecnología, CIEMAT, Avenida Complutense 40, 28040, Madrid

[jesus.carreras@ciemat.com](mailto:jesus.carreras@ciemat.com)

**Palabras clave:** aceros inoxidables, aceros al carbono, fragilización por hidrógeno, microestructura, nanoindentación, tratamientos superficiales.

El hidrógeno es tenido en consideración como un vector energético y fuente de energía cada vez más atractiva, que ayudará a reducir progresivamente las emisiones de gases de efecto invernadero procedentes de los combustibles fósiles y proporcionar apoyo a la generación de energía limpia, [1]. Esto supone abordar el desafío de estudiar y adaptar materiales estructurales como metales y aleaciones que deberán trabajar con este elemento [2]. La combinación de esfuerzos mecánicos y un contacto prolongado con hidrógeno produce en los materiales estructurales metálicos la pérdida de ductilidad, crecimiento de grietas y degradación de sus buenas propiedades mecánicas, que pueden resultar en el fallo del componente en servicio [3]. Estos fenómenos mencionados se agrupan generalmente bajo el término de fragilización por hidrógeno [4]. Para inhibir sus efectos, se está investigando el desarrollo de capas barrera, recubrimientos y tratamientos de superficie que prevengan la absorción de hidrógeno o retrasen su difusión a través de la microestructura [5]. En este trabajo se ha estudiado el efecto de un tratamiento superficial con láser sobre la mitigación de la fragilización por hidrógeno en dos aceros inoxidables austeníticos, (AISI304 y AISI316L) empleando para ello las técnicas de microscopía óptica (OM), microscopía electrónica de barrido (SEM) espectroscopía de fotoelectrones de rayos X (XPS), análisis elemental de hidrógeno (TDS) y nanoindentación (NI). La modificación de la superficie con láser en las muestras produjo la disminución de la dureza y el revelado de la microestructura austenítica. La introducción de hidrógeno en los materiales mediante carga catódica originó bandas de deslizamiento en planos preferenciales resultado de la distorsión inducida en la red cristalina. Esto ocasionó el aumento de la dureza en superficie. No se observó daño producido por el hidrógeno en las superficies tratadas con láser. Los resultados de TDS muestran una disminución de la cantidad de hidrógeno absorbida durante la carga catódica para las muestras cuya superficie fue modificada por láser. Se ha concluido que el tratamiento láser realizado puede ser una vía eficaz para mitigar el efecto de fragilización por hidrógeno en aceros inoxidables austeníticos.

### Referencias:

- [1] Y. Yang *et al.*, "Status and challenges of applications and industry chain technologies of hydrogen in the context of carbon neutrality," *J. Clean. Prod.*, vol. 376, no. June, p. 134347, 2022
- [2] O. Faye, J. Szpunar, and U. Eduok, "A critical review on the current technologies for the generation, storage, and transportation of hydrogen," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 47, no. 29, pp. 13771–13802, 2022
- [3] X. Li, X. Ma, J. Zhang, E. Akiyama, Y. Wang, and X. Song, "Review of Hydrogen Embrittlement in Metals: Hydrogen Diffusion, Hydrogen Characterization, Hydrogen Embrittlement Mechanism and Prevention," *Acta Metall. Sin.*, vol. 33, no. 6, pp. 759–773, 2020
- [4] M. Nagumo, *Fundamentals of hydrogen embrittlement*. Springer, 2016.
- [5] N. E. Laadel, M. El Mansori, N. Kang, S. Marlin, and Y. Boussant-Roux, "Permeation barriers for hydrogen embrittlement prevention in metals – A review on mechanisms, materials suitability and efficiency," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 47, no. 76, pp. 32707–32731, 2022



## INMUNOPLATAFORMA ELECTROQUÍMICA BASADA EN NANOCELULOSA PARA LA DETECCIÓN SIMULTÁNEA DE BIOMARCADORES SALIVALES

Claudia Ramos López, Lorena García Rodrigo y Esther Sánchez Tirado

Departamento de Química Analítica, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Complutense de Madrid, Plaza de las Ciencias, 2, 28027, Madrid

[claura07@ucm.es](mailto:claura07@ucm.es)

**Palabras clave:** *microbioma oral, biomarcadores salivales, nanocelulosa, biosensores electroquímicos*

El ser humano co existe con multitud de microorganismos, entre hongos, bacterias y virus, repartidos por el tracto gastrointestinal, las cavidades oral y nasal, la piel y las superficies genitales, formando lo que se conoce como microbioma humano. En concreto, el estudio del microbioma oral ha cobrado importancia debido a su estrecha relación con enfermedades de alta incidencia como la periodontitis o la leucoplasia oral, relacionadas con trastornos como la artritis reumatoide o el cáncer oral. La alteración de este microbioma promueve la producción de metabolitos tóxicos, como las metaloproteinasas de matriz (MMP), que participan no solo en procesos fisiológicos como la cicatrización de heridas, la embriogénesis, la angiogénesis o la remodelación de tejidos, sino en procesos patológicos como la invasión tumoral o la metástasis, considerando estos metabolitos como biomarcadores de estos trastornos. De forma habitual, la determinación de estos biomarcadores suele realizarse en muestras clínicas obtenidas mediante métodos invasivos como la extracción de sangre o la biopsia. Sin embargo, el empleo de la saliva como fluido diagnóstico para la determinación de biomarcadores salivales constituye una alternativa no invasiva y de bajo coste, sin necesidad de instrumentación compleja o personal cualificado, convirtiéndola en una gran promesa para el análisis en el punto de atención. <sup>[1]</sup>

Por ello, el desarrollo de herramientas analíticas sensibles, selectivas y de bajo coste, como los biosensores electroquímicos, que nos permitan monitorizar estos metabolitos y mejorar el pronóstico de la enfermedad genera un gran interés. Para mejorar las características analíticas de estos biosensores se han empleado a lo largo de los años nanomateriales semiconductores como el óxido de grafeno (GO) o los nanotubos de carbono (CNTs), debido a sus excepcionales propiedades fisicoquímicas. Sin embargo, estudios recientes promueven combinar estos nanomateriales con derivados de biomasa como consecuencia del efecto sinérgico que existe entre ambos. Uno de los derivados de biomasa más empleados es la nanocelulosa (NC), un nanomaterial renovable y biocompatible que ofrece multitud de ventajas en el ámbito de los biosensores debido a sus propiedades físicas, eléctricas, ópticas y magnéticas mejoradas. <sup>[2]</sup>

Por todo ello, se ha diseñado una inmunoplataforma electroquímica dual utilizando electrodos serigrafiados de carbono desechables (SPCdEs) modificados con el nanocelulosa cristalina y óxido de grafeno reducido (CNC/rGO) como soporte para el desarrollo de inmunosensores tipo sándwich capaces de determinar diferentes tipos de metaloproteinasas de forma simultánea. Una vez caracterizadas y optimizadas las características de la inmunoplataforma, se ha aplicado en muestra de saliva, pudiendo considerarse por tanto una estrategia altamente eficaz en el punto de atención para el diagnóstico precoz de enfermedades orales.

### Referencias:

[1] Costa, D.; Scalise, E.; Ielapi, N.; Bracale, U.M.; Andreucci, M.; Serra, R. Metalloproteinases as Biomarkers and Sociomarkers in Human Health and Disease. *Biomolecules*. **2024**, 14, 96.

[2] Norrrahim, M.N.F.; Knight, V.F.; Nurazzi, N.M.; Jenol, M.A.; Misenan, M.S.M.; Janudin, N.; Kasim, N.A.M.; Shukor, M.F.A.; Ilyas, R.A.; Asyraf, M.R.M.; Naveen J. The Frontiers of Functionalized Nanocellulose-Based Composites and Their Application as Chemical Sensors. *Polymers*. **2022**, 14, 4461.

## PIMs AS SELECTIVE MEMBRANES FOR REDOX FLOW BATTERIES: ION CONDUCTING POLYMERS WITH INTRINSIC MICROPOROSITY

Juan C. Martínez López, Marta Santos Rodríguez, Ángel E. Lozano, Cristina Álvarez y Javier Carretero González

<sup>1</sup>Institute of Polymer Science and Technology, ICTP, CSIC, Madrid, Spain, Juan de la Cierva 3, 28006

[juanarmi@ictp.csic.es](mailto:juanarmi@ictp.csic.es)

**Key words:** PIMs, in-line NMR, cyclability, capacity, conducting, selective

In this communication, we will introduce a new family of Polymers of Intrinsic Microporosity (PIMs) that we have synthesized and characterized. [1,2] Furthermore, these polymers have been modified to adjust their hydrophilicity and microporosity for use as selective membranes in redox flow batteries.

Different reaction conditions have been applied to investigate how the incorporation of COOH groups into the polymer influences ion transport in aqueous media. We have conducted FTIR, <sup>1</sup>H/<sup>13</sup>C-NMR, ICP-MS, gas permeability, N<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> adsorption, and ion permeation tests. Additionally, in-line crossover and <sup>7</sup>Li/<sup>35</sup>Cl diffusion NMR experiments have been carried out on those membranes showing optimal properties, followed by flow half-cell studies to evaluate the cyclability and capacity achieved using Li<sub>3/4</sub>Fe(CN)<sub>6</sub> as the redox species and the PIM membrane in aqueous media.

Comparable S<sub>BET</sub> areas have been founded for the new PIMs compared to the PIM-1 (benchmark polymer) (400-700 cm<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>). [3] A 65% modification of CN into COOH groups have been found to be the one with enhanced ion permeability and preference for Li ion (LiCl 2M, 6·10<sup>-9</sup> cm<sup>2</sup> s<sup>-1</sup> vs NaCl 2M, 7.38·10<sup>-10</sup> cm<sup>2</sup> s<sup>-1</sup> or KCl 2M, 1.05·10<sup>-9</sup> cm<sup>2</sup> s<sup>-1</sup>). Moreover, the electrochemical tests showed low polarization, high-rate capability and capacity retention values of 99 % when cycled at 10 mA cm<sup>-2</sup> for over 50 cycles in a symmetric redox flow-cell.

These materials can be potentially used as highly selective and conducting membranes in redox flow batteries but also in separation processes and as a protective interlayer in metal-ion batteries.

### Acknowledgements

This research is supported by the Project TED2021-130372B-C43 funded by MCIN/AEI/10.13039/501100011033 and the European Union through the "NextGenerationEU"/PRTR action.

### References:

- [1] McKeown, N. B.; Budd, P. M.; Msayib, K. J.; Ghanem, B. S.; Kingston, H. J.; Tattershall, C. E.; Makhseed, S.; Reynolds, K. J.; Fritsch, D. Polymers of Intrinsic Microporosity (PIMs): Bridging the Void between Microporous and Polymeric Materials. *Chemistry - A European Journal* 2005, 11 (9), 2610–2620. <https://doi.org/10.1002/chem.200400860>.
- [2] McKeown, N. B. The Synthesis of Polymers of Intrinsic Microporosity (PIMs). *Science China Chemistry*. Science in China Press August 1, 2017, pp 1023–1032. <https://doi.org/10.1007/s11426-017-9058-x>.
- [3] Li, P.; Chung, T. S.; Paul, D. R. Gas Sorption and Permeation in PIM-1. 2013. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2013.01.009>.



## INCORPORACIÓN DE MICROESTRUCTURAS BAINÍTICAS EN UNA MATRIZ MARTENSÍTICA PARA LA MEJORA DE LA RESISTENCIA AL CHOQUE EN ACEROS ENDURECIDOS EN PRENSA.

Vicente P. Aroca<sup>1</sup>, Francisca G. Caballero<sup>1</sup> y Carlos Capdevila<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Metalurgía Física, Centro Nacional de Investigaciones Metalúrgicas - CSIC, Av. Gregorio del Amo 8, 28040, Madrid

[vicentpe@ucm.com](mailto:vicentpe@ucm.com)

**Palabras clave:** Aceros Avanzados, Trabajo Esencial de Fractura, EBSD.

Los pilares estructurales del vehículo son una parte esencial de la seguridad pasiva. En consecuencia, el desarrollo y/o mejora de aceros avanzados de alta resistencia sigue siendo un reto para el conformado de chapa para fabricar piezas de automóvil. Por ello, la investigación se centra en la implementación de procesos de conformado en caliente, en los que, apoyándose en aleaciones con una base química simple, se puede conseguir una mejora de las propiedades de uso a la vez que se aligeran el peso del vehículo.

En este trabajo se intenta explicar cómo controlando la microestructura se puede conseguir una mejora de la conformabilidad y de la resistencia al choque en un acero PHS-1500 convencional. Se ha demostrado que la introducción de cierta cantidad de estructuras bainíticas en una matriz martensítica, mediante el control de la temperatura de los dados impresores, mejora la flexión, la deformación local y el trabajo esencial de fractura (EWF) [1-2]. El presente estudio incluye un análisis completo de caracterización multiescala de la microestructura junto con una investigación del rendimiento mecánico en términos de resistencia, ductilidad global y ductilidad local (flexión, deformación en el momento del fallo y trabajo esencial de fractura).

### Referencias:

- [1] P. Aroca, V.; Philippot, C.; Pujante, J.; Frómeta, D.; G. Caballero, F. and Capdevila, C. Crashworthiness evaluation of press hardened steels with different lath-like microstructures. *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.* **2023**, 1284.
- [2] Shibata, A.; Katsuno, T.; Tsuboi, M. and Tsuji, N. Effect of Bain Unit Size on Low-temperature Fracture Toughness in Medium-carbon Martensitic and Bainitic Steels. *ISIJ International*. **2023**, 381-388

## METODOLOGÍAS QUÍMICO-FÍSICAS PARA EL ANÁLISIS DEL DETERIORO DEL PATRIMONIO CULTURAL EMERGENTE EN EMBALSES

Ada Sáez Cobo

<sup>1</sup>*Instituto de Geociencias (IGEO), UCM-CSIC, C/ Doctor Severo Ochoa 7, 28040, Madrid*

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

**Palabras clave:** *ciencias del patrimonio, procesos de deterioro, caracterización de materiales pétreos, comportamiento hídrico, sistemas porosos, técnicas no destructivas, dispositivos de monitorización.*

Las Ciencias del Patrimonio Cultural constituyen un área multi e interdisciplinar dedicada, no solo a la conservación del mismo, si no también al estudio de los procesos de deterioro y al desarrollo de técnicas y metodologías para el diagnóstico del estado de conservación de los elementos patrimoniales. Cada caso plantea desafíos únicos dependiendo, entre otros factores, de la naturaleza de los materiales y del entorno en el que se encuentran. En concreto, se ha abordado el estudio de patrimonio cultural pétreo que se encuentra sometido a inmersiones y emersiones cíclicas en embalses de agua continental. Dicho tipo de patrimonio a menudo ha sido ignorado por la comunidad científica debido, en gran parte, a la complejidad que suponen estos entornos. Sin embargo, en los últimos años, el aumento de las sequías está dejando estacionalmente al descubierto numerosos yacimientos y construcciones de distintas épocas que habían permanecido sumergidos durante décadas, y que ahora se encuentran desprotegidos. [1]

Se han seleccionado dos casos de estudio ubicados en embalses de la cuenca hidrográfica del Tajo, que proporcionan un contexto específico para observar y analizar el impacto de las condiciones ambientales y el contacto periódico con el agua en el estado de conservación de las construcciones. Por una parte, se han llevado a cabo campañas anuales de caracterización *in situ* utilizando técnicas portátiles no destructivas, las cuales son fundamentales en este tipo de estudios. [2] Los principales materiales pétreos de construcción y sus productos de degradación se han analizado mediante XRD, XRF, SEM-EDS, espectroscopía Raman y FTIR, y se han caracterizado en el laboratorio, poniendo el foco de atención en el estudio de la porosidad y el comportamiento hídrico, a través de técnicas como la porosimetría por intrusión de mercurio, ensayos de absorción de agua por capilaridad, y de determinación de la porosidad accesible al agua y densidad aparente.

Para ampliar los datos obtenidos en campo y obtener una visión más completa del deterioro de los materiales, también se ha realizado una simulación de deterioro acelerado replicando los ciclos de inmersión-emersión de manera controlada. Dado que la porosidad de los materiales juega un papel crucial en su deterioro, se han desarrollado dispositivos de monitorización basados en sistemas Arduino, diseñados específicamente para estudiar los mecanismos químico-físicos que se producen entre el agua y los materiales de construcción. Esta aproximación interdisciplinar, que combina la caracterización *in situ* y en laboratorio, junto con la simulación de deterioro y el desarrollo de dispositivos avanzados de monitorización, pretenden conformar una metodología integral para el estudio del patrimonio cultural sometido a emersiones cíclicas.

### Referencias:

- [1] Sáez, A., Pérez-Ema, N., Álvarez de Buero, M. Decay assessment approach of building stones from cultural heritage in freshwater reservoirs. *IMEKO TC4 International Conference on Metrology for Archaeology and Cultural Heritage*, 2023, 763-768.
- [2] Fort, R., Feijoo, J., Varas-Muriel, M. J., Navacerrada, M. A., Barbero-Barrera, M. M., de la Prida, D. Appraisal of non-destructive *in situ* techniques to determine moisture- and salt crystallization-induced damage in dolostones. *Journal of Building Engineering*, 2022, 53.



## ESTUDIO DE LA ESTABILIDAD TÉRMICA EN ALEACIONES DE ALTA ENTROPIA FeNiCrMn-Al

Roger Castellote-Alvarez<sup>1</sup> (Ponente), Isaac Toda-Caraballo<sup>1</sup> & David San-Martín<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Departamento de Metalurgia Física, Centro Nacional de Investigaciones Metalúrgicas (CENIM-CSIC), Gregorio del Amo 8, 28040 Madrid, España.

[roger.castellote@cenim.cesic.es](mailto:roger.castellote@cenim.cesic.es)

**Palabras clave:** Aleaciones de Alta Entropía, CrFeNiMn, Lead-cooled Fast Reactor, Reactores nucleares.

La investigación en aleaciones de alta entropía (HEAs, por sus siglas en inglés) [1] ha alcanzado resultados que las posicionan como candidatas competir con algunas aleaciones convencionales que se utilizan actualmente en aplicaciones altamente exigentes, como la industria energética. Esto se debe a su elevada estabilidad microestructural, sus buenas propiedades mecánicas, la notable resistencia a la oxidación, e incluso una buena resistencia a la irradiación. En la actualidad, la familia de HEAs CrFeNiMn está siendo estudiada exhaustivamente. Esta familia evita el uso de Co, el cual es considerado una materia prima crítica (CRM), que a menudo se utiliza en HEAs por su efecto en la mejora de la estabilidad microestructural y de las propiedades mecánicas. Sin embargo, su uso en la fabricación de componentes estructurales en la industria nuclear debería evitarse, dado que se activa bajo irradiación.

En este trabajo, se han diseñado diferentes aleaciones de esta familia con el objetivo de obtener una estructura cristalina FCC y una buena estabilidad microestructural a altas temperaturas. El aluminio en pequeñas cantidades permite aumentar la dureza y analizar su efecto en la estabilidad microestructural. La posibilidad de formar una capa protectora de alúmina también forma parte del diseño de la aleación, lo que podría allanar el camino para considerar estas aleaciones en la industria nuclear, donde se producen entornos extremadamente agresivos. En este trabajo se ha estudiado la estabilidad térmica de diferentes aleaciones pertenecientes a la familia FeNiCrMn-Al. Estas aleaciones se han fabricado mediante un proceso de colada, se han homogenizado, laminado en frío y recocido por encima de los 900 °C para obtener una microestructura recristalizada. Posteriormente, se han realizado tratamientos de envejecimiento a 700 °C en un rango de tiempos que llega a alcanzar las 700 horas. Siendo éstas, unas condiciones de temperatura similares a las de uso (aplicación), es decir, las que se encontraría en un reactor nuclear de IV generación tanto de sales fundidas (Molten-Salt Reactor, MSR), como en un reactor rápido enfriado por plomo (Lead-cooled Fast Reactor, LFR) [2]. Para caracterización microestructural de estas aleaciones se ha utilizado microscopía óptica y electrónica de barrido, difracción de rayos-X y microsonda de electrones. Los resultados experimentales se han contrastado con los resultados obtenidos mediante cálculos termodinámicos usando el software ThermoCalc.

### Referencias:

- [1] B. Cantor, I.T.H. Chang, P. Knight, A.J.B. Vincent, Microstructural development in equiatomic multicomponent alloys, *Materials Science and Engineering: A*, **2004**, Volumes 375–377, Pages 213-218.
- [2] Kadir Mert Döleker, Yasin Özgürük, Ozkan Gokcekaya, Ali Günen, Azmi Erdogan, High-temperature corrosion and oxidation properties of borided CoCrFeNiAl0.5Nb0.5 HEA, **2023**, *Surface and Coatings Technology*, Volume 470.

# Programa de Doctorado Química Avanzada



## VIII Simposio Anual en Química Avanzada



FACULTAD DE  
CIENCIAS QUÍMICAS

### Libro de resúmenes



Nitrogeno



8 y 9 de julio de 2024

Patrocina



Fisher  
Scientific



PROQUINORTE  
close to you | cerca de ti

