

Vol. 107 N°2

ISSN 2545-8655

**ANALES DE LA
ASOCIACIÓN QUÍMICA
ARGENTINA**

Julio-Diciembre 2020



Anales de la Asociación Química Argentina

Editada desde 1913

Editores Invitados

Dra. Natalia Lorena Pacioni
Dr. Juan Elías Argüello

Editora en Jefe

Dra. Susana Larrondo

Co-Editora

Dra. Noemí E. Walsoe de Reca

Comité Editorial

Dra. Alicia Fernández Cirelli
Dra. Alicia B. Pomilio
Dr. Angel Alonso
Dr. Alberto L. Capparelli
Dr. Eduardo A. Castro
Dra. Norma B. D'Accorso
Dr. Arturo Vitale

Comité Académico Asesor

Dra. Marta Litter (CNEA) – Dr. Gustavo Romanelli (CINDECA) – Dra. Alicia Penissi (IHEM)
Dr. Carlos O. Della Védova (CEQUINOR) – Dr. Roberto J. J. Williams (INTEMA)
Dra. Rosa Erra-Balsells (CIHIDECAR) – Prof. Rolando A. Spanevello (IQUIR)
Dra. Aida Ben Altabef (INQUINOA) – Dr. Jose Luis Crudo (CNEA)

Comité Científico Internacional

Prof. Sylvio Canuto (Brazil) - Prof. Juan M. Diez Tascón (Spain)
Prof. José Elguero (Spain) Prof. Ivan Gutman (Serbia) - Prof. Arsenio Muñoz de la Peña (Spain)
Prof. Emeritus Francisco Tomás Vert (Spain)

Asistente Editorial

Lic. Cristina E. Corbellani
e-mail: anales.aqa@gmail.com
Registro de Propiedad Intelectual N° 164.756

Asociación Química Argentina

Sánchez de Bustamante 1749
1425 Buenos Aires, Argentina
TE/FAX: 54-11-4822-4886
<http://www.aqa.org.ar>

División de Jóvenes Profesionales

FB @djpq.aqa – TW @jovenes_AQA

Contenido

Vol. 107 N°2, Julio-Diciembre de 2020 - Fotoquímica

Nota del Editor.....	pp. <i>i</i>
Nota de los Editores Invitados.....	pp. <i>ii</i>
Note from Guest Editors.....	pp. <i>iii</i>

Mini-Reviews

Photochemistry and photophysics of biological systems. Chlorophyll fluorescence and photosynthesis <i>Juan M. Romero, Rocío Torres, Brian Ospina Calvo, Virginia E. Diz, Analía Iriel, Gabriela B. Cordon and M. Gabriela Lagorio.</i>	pp. 1- 32
In the war against pathogens: photosensitizers optimization for photodynamic inactivation <i>Andrés M. Durantini, Natalia S. Gsponer, Daniel A. Heredia, Mariana B. Spesia, M. Gabriela Alvarez, M. Elisa Milanesio, Edgardo N. Durantini.</i>	pp. 33-64
Synthesis, characterization and optical properties of 1–4 nm size silicon nanoparticles... <i>Manuel J. Llansola-Portoles, Mónica C. Gonzalez and Paula Caregnato</i>	pp. 65-80
Supramolecular photosensitizers as improved tools for anticancer and antimicrobial treatments..... <i>Claudia C. Vera, Fiorella Tulli and Claudio D. Borsarelli</i>	pp. 81-109
Degradation of selected agricultural pesticides by photosensitized and fenton-like processes..... <i>Eduardo A. Gatica, José Natera and Walter A. Massad</i>	pp. 110-133
Light-mediated activation of organic molecules. Toward greener chemical transformations <i>Gabriela Oksdath-Mansilla, Javier I. Bardagí and María E. Budén</i>	pp. 134-163
Oxidation of biomolecules photosensitized by pterin derivatives..... <i>M. Laura Dántola, Mariana Vignoni, Mariana P. Serrano, Carolina Lorente, Andrés H. Thomas</i>	pp. 164-187
Current landscape of the spectroscopic and photochemical properties of β -carboline alkaloids in aqueous media towards understanding their biological role. Review..... <i>Juan G. Yañuk, Fernando D. Villarruel, M. Lis Alomar, Federico A. O. Rasse-Suriani, M. Micaela Gonzalez, Eduardo Gonik, Lorean Madriz, Ronald Vargas, Rosa Erra-Balsells, M. Paula Denofrio, and Franco M. Cabrerizo</i>	pp. 188-231

EDITORIAL

Estimados Lectores de Anales de la Asociación Química Argentina:

En este nuevo número de nuestra revista les presentamos el tercer número temático editado por la División de Jóvenes Profesionales en Química, de la Asociación Química Argentina (DJPQ-AQA).

El objetivo central de la División DJPQ-AQA es conectar a los jóvenes profesionales de la química que se encuentran ejerciendo su profesión en distintas regiones de nuestro país, catalizando el intercambio de ideas y la cooperación entre ellos.

De ese intenso intercambio y cooperación surge el contenido de este tercer volumen dedicado a Fotoquímica (Photochemistry) cuyos Editores Invitados son la Dra. Natalia Lorena Pacioni, Investigadora Independiente del CONICET y especialista en Fisicoquímica Orgánica, Nanomateriales y Química Analítica Supramolecular, y el Dr. Juan Elias Argüello, Investigador Independiente del CONICET y especialista en Fisicoquímica Orgánica, Química de Radicales y Fotoquímica. Ambos Editores pertenecen al Instituto de Investigaciones en Físico-Química de Córdoba (INFIQC).

Esperamos que este nuevo número de Mini-Reviews entusiasme a otros jóvenes profesionales de la química a conectarse con la DJPQ-AQA a través del email djpq.aqa@gmail.com.

Dra. Susana A. Larrondo

Editora en Jefe

NOTE FROM THE EDITOR

Dear Readers of Anales de la Asociación Química Argentina:

In this new issue of our journal, we present the third thematic issue edited by the Division of Young Professionals in Chemistry of the Argentine Chemical Association (DJPQ-AQA).

The main objective of the DJP-AQA Division is to connect young Chemists from different regions of our country, encouraging the exchange of ideas and cooperation among them.

From this intense exchange and cooperation emerges the content of this third issue dedicated to Photochemistry whose Guest Editors are Dr. Natalia Lorena Pacioni, Independent Researcher of CONICET and specialist in Organic Physicochemistry, Nanomaterials and Supramolecular Analytical Chemistry, and Dr. Juan Elias Argüello, Independent Researcher at CONICET and specialist in Organic Physical Chemistry, Radical Chemistry and Photochemistry. Both Editors belong to the Instituto de Investigaciones en Físico-Química de Córdoba (INFIQC).

We hope that this new issue of Mini-Reviews will encourage other young chemists to connect with the DJPQ-AQA via email djpq.aqa@gmail.com.

Dra. Susana A. Larrondo

Chief Editor

NOTA DE LOS EDITORES INVITADOS

La luz como parte integral de las investigaciones en Química, en sus diversas áreas, ha mostrado un crecimiento intermitente a lo largo de la historia. Si bien sus inicios datan de fines del siglo XIX con los trabajos pioneros del italiano Giacomo Ciamician, el auge de la Fotoquímica se produjo recién a partir de los años sesenta y particularmente, en Argentina se incrementó alrededor de los años noventa. Así, se podría decir que la Fotoquímica en Argentina es un área de investigación joven, diversa y en continuo crecimiento.

En este número especial, con representación de centros de investigación en diferentes regiones del país, contamos con contribuciones que detallan la luz como parte de las transformaciones químicas y físicas, con importancia en distintos campos como los estudios fotofísicos, como herramienta de remediación ambiental, la síntesis orgánica y la fotobiología.

Primero, Lagorio et al. desde CABA examinan la fluorescencia de clorofila a para obtener información sobre la actividad fotosintética y su aplicación para estudiar los efectos sobre contaminación o estrés ambiental. Luego, Milanesio et al. desde Río Cuarto evalúan diferentes clases de fotosensibilizadores incluyendo la síntesis y caracterización, como agentes antimicrobianos y Borsarelli et al. desde Santiago del Estero revisan las aplicaciones de fotosensibilizadores supramoleculares. A su vez, Caregnato et al. en La Plata, abordan la fotoluminiscencia de nanopartículas de Silicio de 1 a 4 nm de diámetro como potenciales marcadores y fotosensibilizantes. Posteriormente, Massad et al. también desde Río Cuarto, se enfocan en la fotodegradación, directa o mediada por Riboflavina, de pesticidas y antiparasitarios. En Córdoba, Bardagi et al., nos presentan los enfoques modernos del empleo de la fotoquímica como una herramienta en síntesis orgánica, cuyo empleo se ha visto incrementado en los últimos años por la comunidad de Química Orgánica a nivel internacional. Por último, mientras Thomas et al. desde La Plata, resumen la degradación fotosensibilizada de biomoléculas como ADN, proteínas y lípidos por derivados de pterinas, Cabrerizo et al. desde Chascomús, estudian las propiedades fotofísicas y fotoquímicas de alcaloides de la familia de las β -carbolinas con miras a comprender su potencial rol biológico.

En resumen, este volumen de Anales de la Asociación Química Argentina es solo una fracción del desarrollo que ha tenido la fotoquímica a lo largo y a lo ancho de la República Argentina en una amplia diversidad de áreas. Sin bien este número especial no abarca a todos los centros de investigación, consideramos que es un puntapié inicial para poder abarcar en su totalidad a aquellos grupos de investigación que hacen de la fotoquímica su objeto de estudio y herramienta de trabajo.

Dra. Natalia L. Pacioni y Dr. Juan E. Argüello

Editores Invitados

NOTE FROM GUEST EDITORS

Light as an integral part of chemistry research, in its various areas, has shown intermittent growth throughout history. Although its beginnings date back to the late 19th century with the pioneering works of Italian Giacomo Ciamician, the rise of Photochemistry occurred only from the 1960s, and particularly in Argentina, it increased around the 1990s. Thus, it could be said that Photochemistry in Argentina is still in its infancy as a growing and diverse area of research.

In this special issue, with the representation of research centers in different regions of the country, we have contributions that detail light as part of chemical and physical transformations, with importance in different fields such as photophysical studies, as a tool in environmental remediation, organic synthesis, and photobiology.

First, Lagorio et al. from CABA examine chlorophyll-a fluorescence to obtain information about the photosynthetic activity and its application to study the effects on pollution or environmental stress. Then, Milanesio et al. from Río Cuarto evaluate different kinds of photosensitizers, including synthesis and characterization, as antimicrobial agents and Borsarelli et al. from Santiago del Estero review the applications of supramolecular photosensitizers. In turn, Caregnato et al. from La Plata address the photoluminescence of silicon nanoparticles of 1 to 4 nm in diameter as potential markers and photosensitizers. Subsequently, Massad et al. also from Río Cuarto, focus on photodegradation, direct or mediated by Riboflavin, of pesticides and antiparasitic pollutants. In Córdoba, Bardagi et al., present modern approaches to the use of photochemistry as a tool in organic synthesis, whose use has been increased in recent years by the community of Organic Chemistry at an international level. Finally, while Thomas et al. from La Plata, summarize the photosensitized degradation of biomolecules such as DNA, proteins, and lipids by pterin derivatives, Cabrerizo et al. from Chascomús, study the photophysical and photochemical properties of alkaloids of the family of β -carbolines to understand their potential biological role.

In short, this volume of “Anales de la Asociación Química Argentina” shows only a fraction of the development that photochemistry has throughout the República Argentina in a wide variety of areas. Although this special issue does not cover all the research centers, we consider it an initial kick-off to be able to fully encompass those research groups that make photochemistry their object of study and work tool.

*Dra. Natalia L. Pacioni y Dr. Juan E. Argüello
Guest Editors*

PHOTOCHEMISTRY AND PHOTOPHYSICS OF BIOLOGICAL SYSTEMS. CHLOROPHYLL FLUORESCENCE AND PHOTOSYNTHESIS

Juan M. Romero^{1,2}, Rocío Torres^{1,2}, Brian Ospina Calvo¹, Virginia E. Diz², Analía Iriel³, Gabriela B. Cordon^{4,5} and M. Gabriela Lagorio^{1,2,*}

¹CONICET, Universidad de Buenos Aires, INQUIMAE, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Buenos Aires, Argentina.

²Universidad de Buenos Aires, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Dpto. de Química Inorgánica, Analítica y Química Física, Ciudad Universitaria. Pabellón II, 1er piso, C1428EHA, Buenos Aires, Argentina

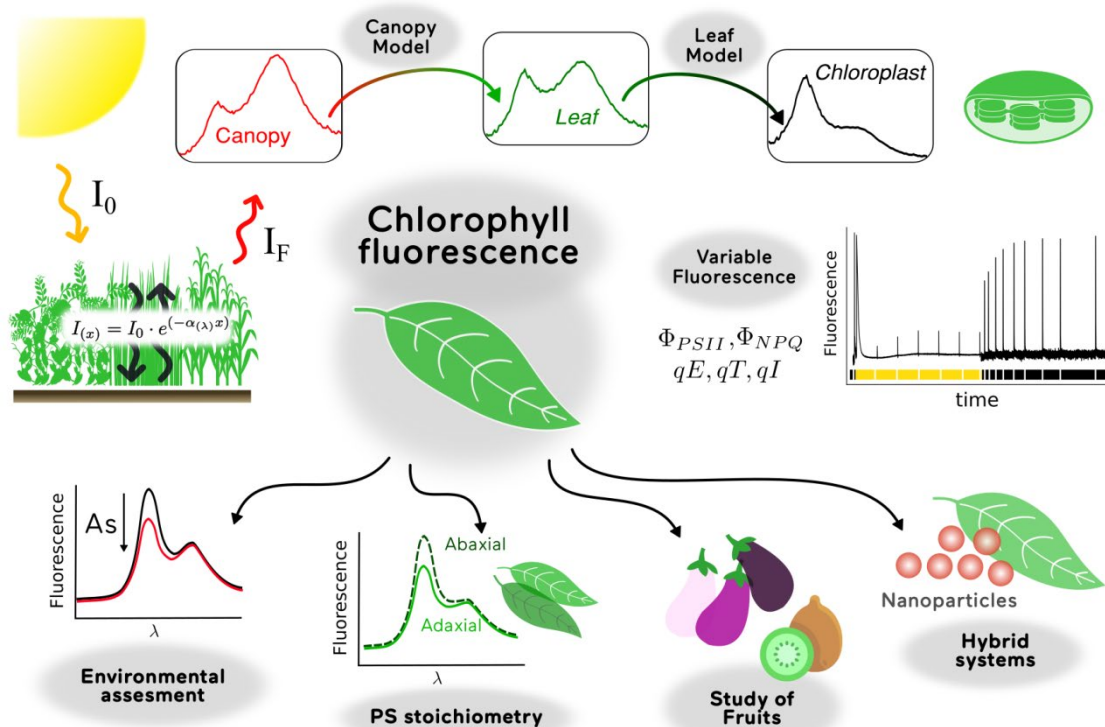
³CONICET, Universidad de Buenos Aires, Instituto de Investigaciones en Producción Animal (INPA), Facultad de Ciencias Veterinarias, Buenos Aires, Argentina.

⁴Universidad de Buenos Aires, Facultad de Agronomía, Área de Educación Agropecuaria, Buenos Aires, Argentina.

⁵CONICET, Universidad de Buenos Aires, Instituto de Investigaciones Fisiológicas y Ecológicas Vinculadas a la Agricultura (IFEVA), Buenos Aires, Argentina.

*Autor Corresponsal: mgl@qi.fcen.uba.ar

Graphical abstract



Resumen

El análisis de la fluorescencia de la clorofila-a en plantas permite obtener información relevante sobre la actividad fotosintética. La clave que conecta la fotosíntesis con la fluorescencia se encuentra en la competitividad de los procesos que conducen a la desactivación de la clorofila, una vez que ésta es excitada por absorción de luz o transferencia de energía. Efectivamente, son tres los procesos que compiten entre sí: i) cesión de electrones desde el estado excitado, que inicia el transporte electrónico de la cadena fotosintética, ii) disipación de calor y iii) emisión de la fluorescencia. En este trabajo se presenta una revisión de las metodologías usadas en el análisis de la fluorescencia de la clorofila-a en distintos materiales fotosintéticos, tanto a nivel de laboratorio como de campo y se explican modelos físicos para corregir distorsiones por procesos de reabsorción de luz. Se introduce cómo puede obtenerse información sobre el efecto de la contaminación o estrés ambiental sobre la salud de cultivos a partir del análisis de la emisión fluorescente. Se resumen los principales logros de nuestro grupo de investigación tanto para medios naturales como para sistemas híbridos constituidos por material fotosintético con nanopartículas incorporadas.

Abstract

The analysis of chlorophyll-a fluorescence in plants allows obtaining relevant information about the photosynthetic activity. The key that connects photosynthesis with fluorescence is provided by the competitiveness of the processes that lead to the deactivation of chlorophyll, once it is excited by light absorption or energy transfer. In fact, there are three competing processes: i) transfer of electrons from the excited state, which initiates the electronic transport of the photosynthetic chain, ii) heat dissipation and iii) emission of fluorescence. This paper presents a review of the methodologies used in the analysis of chlorophyll-a fluorescence for diverse photosynthetic materials; both at laboratory and field level, and physical models to correct distortions by light re-absorption processes are explained. It introduces how information on the effect of pollution and/or environmental stress on the health of crops can be obtained from the analysis of the fluorescent emission. The main achievements of our research group are summarized, both for natural media and for hybrid systems constituted by photosynthetic material with incorporated nanoparticles.

Palabras clave: *Fluorescencia de clorofila, monitoreo remoto, fotosíntesis, fotosistemas, reabsorción de luz.*

Keywords: *Chlorophyll fluorescence, remote sensing, photosynthesis, photosystems, light re-absorption.*



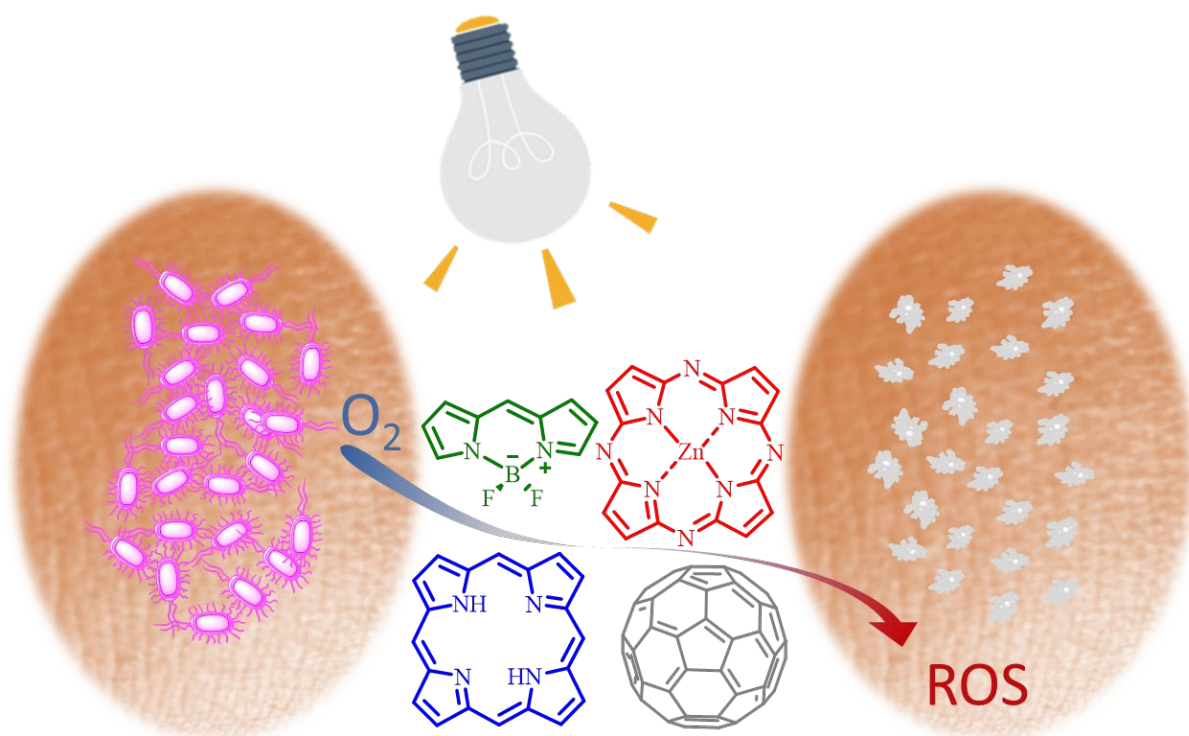
IN THE WAR AGAINST PATHOGENS: PHOTOSENSITIZERS OPTIMIZATION FOR PHOTODYNAMIC INACTIVATION

Andrés M. Durantini, Natalia S. Gsponer, Daniel A. Heredia, Mariana B. Spesia, M. Gabriela Alvarez, M. Elisa Milanesio*, Edgardo N. Durantini*

IDAS-CONICET, Departamento de Química, Facultad de Ciencias Exactas, Físico-Químicas y Naturales, Universidad Nacional de Río Cuarto, Ruta Nacional 36 Km 601, X5804BYA Río Cuarto, Córdoba, Argentina.

*Autores Corresponsales: mmilanesio@exa.unrc.edu.ar; edurantini@exa.unrc.edu.ar

Graphical abstract



Resumen

Hoy en día, las infecciones causadas por microorganismos son cada vez más difíciles de erradicar debido a la aparición continua de cepas resistentes a múltiples fármacos. En consecuencia, es necesaria la búsqueda de nuevas terapias efectivas. La inactivación fotodinámica (PDI) de los microorganismos ha sido propuesta como una alternativa para controlar las infecciones microbianas. Esta metodología se basa

en la administración de un fotosensibilizador que se une rápidamente a las células microbianas. En aerobiosis, la excitación del fotosensibilizador con luz de una longitud de onda apropiada produce especies reactivas de oxígeno (ROS), las cuales reaccionan con las biomoléculas de las células, conduciendo a la muerte de los microbios. Por lo tanto, el objetivo de esta revisión es examinar las diferentes clases de fotosensibilizadores que se han diseñado, sintetizado, caracterizado y evaluado racionalmente como agentes antimicrobianos en nuestro grupo de investigación. Estos compuestos son principalmente estructuras derivadas de porfirina, clorina y ftalocianina. Además, se han investigado nuevos compuestos de anillo basados en BODIPY y fullereno C₆₀ para fotoinactivar microorganismos. Los resultados indican que las moléculas anfifílicas, que llevan cargas positivas intrínsecas o grupos catiónicos precursores, son efectivas como posibles fotosensibilizadores antimicrobianos de amplio espectro. Por otro lado, las principales ventajas que presenta la PDI son que los microorganismos se pueden erradicar en tiempos cortos, el desarrollo de la resistencia en las células objetivo es improbable y se puede evitar el daño a los tejidos del huésped adyacente y a la microflora normal.

Abstract

Nowadays, infections caused by microorganisms are becoming difficult to eradicate due to the continuous emergence of multidrug-resistant strains. Consequently, the search for new effective therapies is awfully necessary. In this way, photodynamic inactivation (PDI) of microorganisms has been proposed as an alternative to controlling microbial infections. This approach is based on the administration of a photosensitizer that rapidly binds to microbial cells. Under aerobiosis, excitation of the photosensitizer with light of an appropriate wavelength produces reactive oxygen species (ROS). These ROS react with the biomolecules into de cells, leading to the microbes death. Therefore, the goal of this review is to survey the different classes of photosensitizers that have been rationally designed, synthesized, characterized, and tested as antimicrobial agents in our research group. These compounds mainly involve porphyrin, chlorin, and phthalocyanine derivatives. In addition, new ring structures based on BODIPY and fullerene C₆₀ have been investigated to photoinactivate microorganisms. The results indicate that amphiphilic structures, bearing intrinsic or precursor of cationic charges, are effective as potential broad-spectrum antimicrobial photosensitizers. The main advantages of PDI are that microorganisms can be eradicated in a very short time, resistance development in the target cells is improbable and damage to adjacent host tissues and disruption of normal microflora can be avoided.

Palabras Clave: *fotosensibilizadores, especies reactivas de oxígeno, inactivación fotodinámica, antimicrobianos, microorganismos.*

Keywords: *photosensitizers, reactive oxygen species, photodynamic inactivation, antimicrobial, microorganism.*

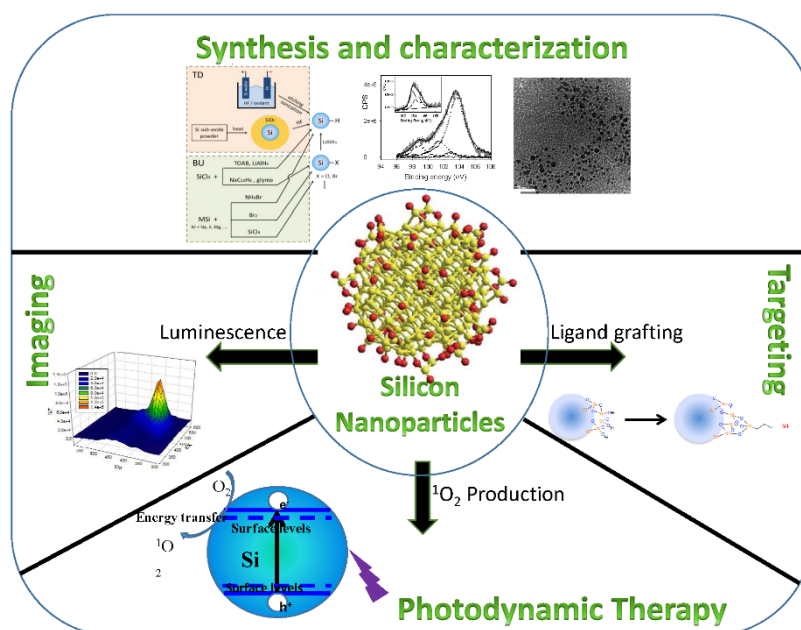
SYNTHESIS, CHARACTERIZATION AND OPTICAL PROPERTIES OF 1–4 nm SIZE SILICON NANOPARTICLES

Manuel J. Llansola-Portoles, Mónica C. Gonzalez and Paula Caregnato*

Instituto de Investigaciones Fisicoquímica Teóricas y Aplicadas (INIFTA) – Departamento de Química, Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata (UNLP) – CONICET. C.C. 16 Suc.4, 1900, La Plata, Argentina.

*Autor Corresponsal: caregnato@inifta.unlp.edu.ar

Graphical abstract



Resumen

Las nanopartículas de silicio (SiNp), en particular aquellas de diámetro comprendido entre 1–4nm, combinan propiedades de alto rendimiento cuántico de fotoluminiscencia, la capacidad de producir especies reactivas del oxígeno, y la facilidad de derivatizar con moléculas orgánicas su superficie.

La modificación química superficial permite aumentar su solubilidad en agua, el tiempo de circulación en sistemas biológicos, y por lo tanto su biocompatibilidad.

Por irradiación, la eficiencia en la producción de especies reactivas del oxígeno y el corrimiento en la banda de emisión, pueden modificarse con el tamaño, los mecanismos de síntesis y la oxidación/modificación

superficial de las SiNp. Es decir, que es posible diseñar nanopartículas con características especiales para su potencial aplicación en diagnóstico por imágenes, fototerapia y alcances a blancos específicos.

En el presente mini-review, se presentan las propiedades superficiales y ópticas de las SiNp, como también diferentes vías de síntesis y derivatización superficial, que permiten comprender sus propiedades luminiscentes, lo que las convierte en potenciales marcadores y fotosensibilizadores para diversos usos biológicos.

Abstract

Silicon nanoparticles (SiNp), particularly nanoparticles of diameter 1–4 nm, combine high quantum yield photoluminescence, the capacity for reactive oxygen species generation, and the richness of silicon surface derivatization.

Chemical surface modifications may lead to an increase in aqueous solubility, biocompatibility, targeting potential, and circulation time in biological systems.

Size, synthetic procedures and surface derivatization/oxidation may strongly affect the particles efficiency for reactive oxygen species yield and the redshift luminescence. On the whole, it is possible to develop multifunctional nanoparticles with potential applications in imaging, targeting and therapy.

In this mini-review, we present and discuss the surface and optical properties that make SiNp potential markers and photosensitizers for biological uses. In addition, some synthesis path and surface functionalization procedures in order to understand the basics of photoluminescence of these particles.

Palabras clave: *silicio, nanomateriales, luminiscencia, fotosensibilizador.*

Keywords: *silicon, nanomaterials, luminescence, photosensitizer.*

SUPRAMOLECULAR PHOTOSENSITIZERS AS IMPROVED TOOLS FOR ANTICANCER AND ANTIMICROBIAL TREATMENTS

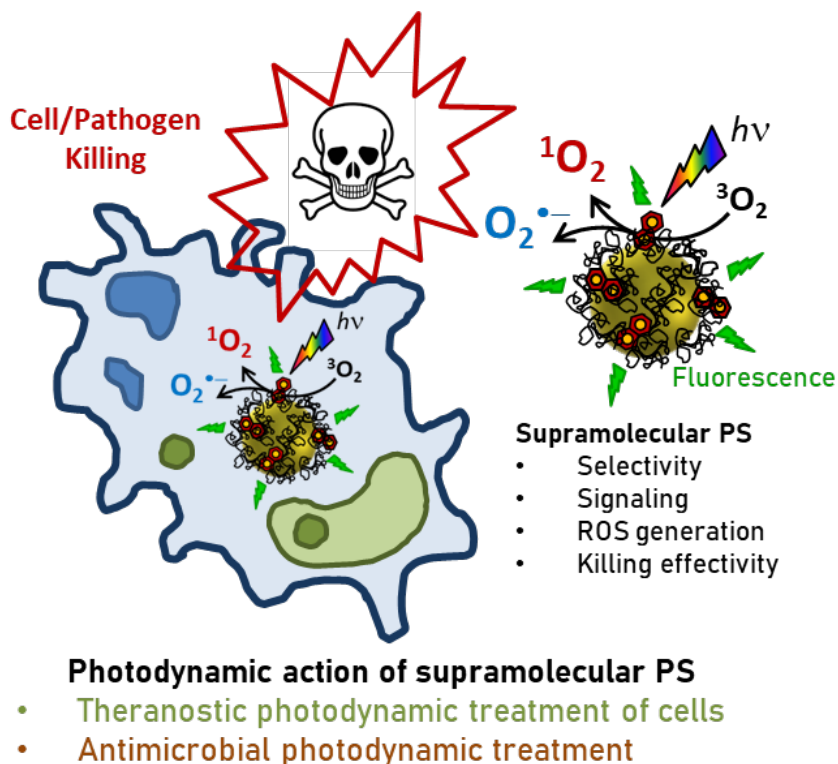
Claudia C. Vera¹, Fiorella Tulli¹ and Claudio D. Borsarelli^{1,2*}

¹ Instituto de Bionanotecnología del NOA (INBIONATEC). CONICET - Universidad Nacional de Santiago del Estero (UNSE); RN9, km 1125. G4206XCP, Santiago del Estero, Argentina.

² ICQ - Facultad de Agronomía y Agroindustrias. UNSE

*Autor Corresponsal: cdborsarelli@gmail.com

Graphical abstract



Resumen

La absorción de luz por una molécula llamada fotosensibilizador (PS) en presencia de oxígeno molecular desencadena la generación de especies reactivas de oxígeno (ROS), que en un medio biológico son capaces de degradar las moléculas objetivo. Este efecto se denomina acción fotodinámica (PDA) y es la raíz de la terapia fotodinámica (TFD), que en los últimos años se convirtió en una herramienta muy útil y versátil para inactivar tanto a las células dañinas como a los patógenos. Con el desarrollo de estructuras

supramoleculares funcionalizadas con propiedades fotosensibilizantes, hoy en día los horizontes de la TFD en aplicaciones antitumorales y antimicrobianas han mejorado y ampliado enormemente. En este artículo de revisión, discutimos los conceptos básicos de los procesos de fotosensibilización y TFD, revisando algunos de los avances más recientes en aplicaciones emergentes de fotosensibilizadores supramoleculares contra patógenos resistentes a múltiples fármacos, así como en tratamientos teranósticos del cáncer, donde se realiza con el mismo conjunto supramolecular tanto el diagnóstico como la terapia.

Abstract

Light absorption by a molecule called photosensitizer (PS) in the presence of molecular oxygen triggers the generation of reactive oxygen species (ROS), which can degrade target molecules in a biological milieu. This effect is called photodynamic action (PDA) and is the root of photodynamic therapy (PDT), which in recent years became a very useful and versatile tool for killing both harmful cells and pathogens. With the development of functionalized supramolecular structures with photosensitizing properties, nowadays the horizons of PDT in antitumoral and antimicrobial applications have been greatly improved and expanded. In this review article, we discussed the basics of the photosensitization and PDT processes, reviewing some of the most recent advances on emerging applications of supramolecular photosensitizers against multi-drug resistant pathogens as well as in cancer theranostic treatments, where both diagnostic and therapy is performed with the same supramolecular ensemble.

Palabras Clave: *fotosensibilización, terapia fotodinámica, fotosensibilizadores supramoleculares, antimicrobianos, anticancerígenos.*

Keywords: *photosensitization, photodynamic therapy, supramolecular photosensitizers, antimicrobial, anticancer.*

DEGRADATION OF SELECTED AGRICULTURAL PESTICIDES BY PHOTSENSITIZED AND FENTON-LIKE PROCESSES

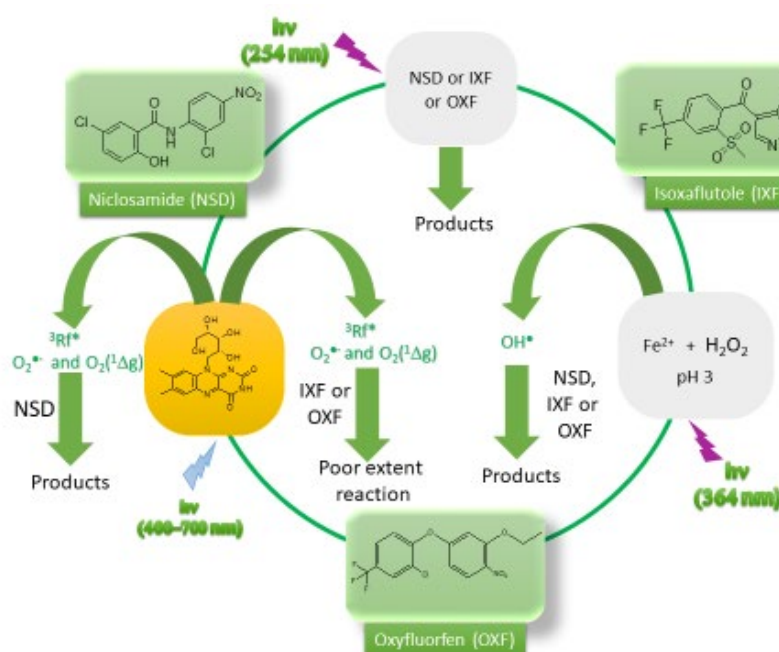
Eduardo A. Gatica ¹, José Natera ^{1,2} and Walter A. Massad ^{2*}

¹ Instituto para el Desarrollo Agroindustrial y de la Salud (IDAS). CONICET – UNRC. Facultad de Agronomía y Veterinaria - Universidad Nacional de Río Cuarto.

² Instituto para el Desarrollo Agroindustrial y de la Salud (IDAS). CONICET – UNRC. Depto. De Química – FCEF-QyN - Universidad Nacional de Río Cuarto.

*Autor Corresponsal: wmassad@exa.unrc.edu.ar

Graphical abstract



Resumen

En este trabajo se presenta el estudio de la degradación de contaminantes (Q) mediante la utilización de métodos sustentables. Los contaminantes investigados fueron distintos herbicidas y un antiparasitario perteneciente a distintas familias químicas: Isoxaflutole (IXF), Oxyfluorfen (OXF) y Niclosamida (NSD, antiparasitario). La fotodegradación se realizó empleando fotólisis directa y sensibilizada en presencia de Riboflavina (Rf). La Rf, normalmente presente en aguas naturales, es un fotosensibilizador que absorbe en la región visible del espectro y que, en presencia de radiación visible, genera especies reactivas de oxígeno tales como oxígeno singlete y anión radical superóxido. Además, se estudió la degradación de estos

compuestos por los procesos Fenton y Foto-Fenton. Estos procesos se caracterizan por generar el radical hidroxilo (HO^\bullet) en solución, el cual es una especie altamente oxidante capaz de mineralizar los compuestos orgánicos. Empleando Rf como fotosensibilizador los herbicidas no se degradan, pero NSD sí lo hace. IXF, OXF y NSD se degradaron por el HO^\bullet generado por Foto-Fenton y los fotoproductos generados durante la fotólisis fueron detectados por HPLC-UV-Vis. En el caso de IXF, se determinaron las posibles estructuras químicas de los fotoproductos utilizando HPLC-MS/MS. Los resultados generales sugieren que la fotodegradación natural, empleando radiación visible y fotosensibilización, es una posible vía degradativa para NSD, pero no para los herbicidas. El resto de los compuestos estudiados se degradan por fotoirradiación directa, con un bajo valor de rendimiento cuántico y por Foto-Fenton con una buena velocidad de degradación.

Abstract

This paper presents the study of the degradation of pollutants (Q) through the use of sustainable methods. Different herbicides and an antiparasitic belonging to different chemical families were investigated: Isoxaflutole (IXF), Oxyfluorfen (OXF) and Niclosamide (NSD, antiparasitic). Photodegradation was performed using direct and sensitized photolysis in the presence of Riboflavin (Rf). Rf, normally present in natural waters, is a photosensitizer that absorbs in the visible region of the spectrum and that, in the presence of visible radiation, generates reactive oxygen species such as singlet oxygen and superoxide radical anion. In addition, the degradation of these compounds by Fenton and photo-Fenton processes was studied. These processes are characterized by the generation of the hydroxyl radical (HO^\bullet) in aqueous solution, which is a highly oxidizing species capable of mineralizing organic compounds. Using Rf as a photosensitizer the herbicides do not degrade, but NSD does. IXF, OXF and NSD were degraded by the HO^\bullet generated by photo-Fenton and the photoproducts generated during the photolysis were detected by HPLC-UV-Vis. In the case of IXF, the possible chemical structures of the photoproducts were determined using HPLC-MS / MS. The general results suggest that natural photodegradation, using visible radiation and photosensitization, is a possible degradative pathway for NSD, but not for herbicides. The rest of the compounds studied are degraded by direct photoirradiation, with a low quantum yield value and by Photo-Fenton with a good degradation rate.

Palabras Clave: *Riboflavina, foto-Fenton, pesticidas, fotodegradación sensibilizada, especies reactivas de oxígeno.*

Keywords: *Riboflavin, photo-Fenton, pesticides, sensitized photodegradation, reactive oxygen species.*

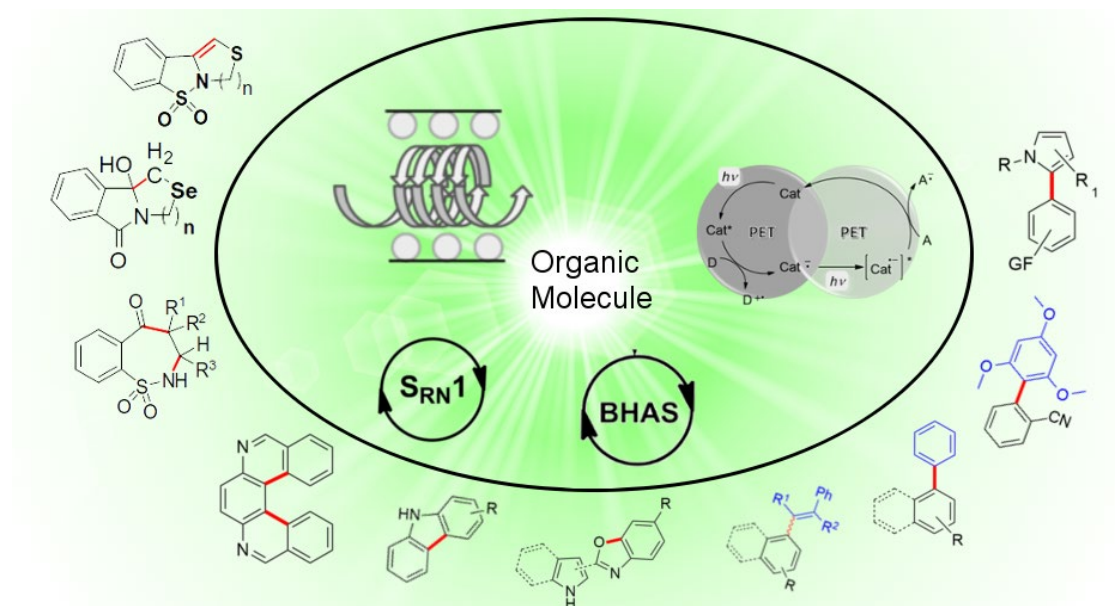
**LIGHT-MEDIATED ACTIVATION OF ORGANIC MOLECULES.
TOWARD GREENER CHEMICAL TRANSFORMATIONS**

Gabriela Oksdath-Mansilla, Javier I. Bardagí* and María E. Budén

INFIQC, Departamento de Química Orgánica, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Nacional de Córdoba, X5000HUA Córdoba, Argentina

*Autor Corresponsal: jibardagi@unc.edu.ar

Graphical abstract



Resumen

El desarrollo de estrategias sintéticas alternativas a la química tradicional, que sean más sostenibles y saludables es de vital importancia para el futuro del planeta. Las metodologías clásicas comúnmente utilizan sustancias auxiliares o reactivos tóxicos en cantidades estequiométricas, temperaturas elevadas (baja eficiencia energética), etc. Las reacciones promovidas por luz se presentan como una excelente oportunidad para el desarrollo de nuevos métodos sintéticos en línea con este concepto, ya que la luz puede considerarse como un reactivo limpio que no deja residuos. En este contexto, la fotoquímica orgánica (con o sin fotocatalizador) es una herramienta poderosa para la obtención de moléculas con alta complejidad estructural, de una manera sencilla y en condiciones suaves. Si bien las transformaciones promovidas por luz pueden considerarse como alternativas sintéticas, la fotoquímica con un interés industrial se ha visto

limitada debido a problemas en el proceso de escalado. En los últimos años, el uso de la tecnología de flujo continuo se ha utilizado con éxito para mejorar varias aplicaciones fotoquímicas, proporcionando un mejor control sobre las condiciones de reacción, selectividad y reproducibilidad.

En este trabajo, describimos la activación de moléculas orgánicas mediante el empleo de la luz. Particularmente, se presentan ejemplos donde la luz será utilizada tanto para la preparación como la funcionalización de heterociclos mediante reacciones de Transferencia Electrónica (TE). Estas transformaciones involucran la formación de radicales iones y neutros mediante procesos catalíticos y no-catalíticos reductivos u oxidativos. Específicamente, se discute la reactividad de especies radicalarias centradas en carbono, nitrógeno, azufre y selenio, que permiten obtener nuevas uniones C-C y C-Heteroátomo, incluyendo ejemplos aplicados a la síntesis de moléculas con interés biológico y farmacológico.

Abstract

The development of new methodologies to replace the classical approach is crucial for sustainable chemical production, since many classical methodologies usually need auxiliary substance, stoichiometric toxic reagent, high temperature (poor energy efficiency), etc. Photoinduced reactions present an excellent opportunity for the development of environmentally friendly methodologies: light is a clean reactive without residual waste. In this context, synthetic organic photochemistry (with and without a photocatalyst) is a powerful tool for creating molecules with high structural complexity, in a simple way, and under mild conditions. Photo-transformation could be considered as an alternative synthetic organic tool but, the use of photochemistry with an industrial interest has been limited in regards to the scaling-up of sustainable and safer processes. Recently, the use of continuous-flow technology has been employed successfully to improve several photochemical synthetic applications, providing better control over the reaction conditions, improving their selectivity, and reproducibility.

Here, we describe the activation of organic molecules in different transformations, driven by light. Particularly, examples will be presented where the light will be used both for the preparation and the functionalization of heterocycles by means of Electron Transfer (ET) reactions. These transformations involve catalytic and non-catalytic oxidative or reductive processes, which generate radical ions and neutral radicals as intermediates. Specifically, the reactivity of species derived from carbon, nitrogen, sulfur, and selenium, and their participation in the generation of new C-C and C-heteroatom bonds are discussed. Examples are shown including photocatalytic and base promoted C-H substitutions, cycloaddition reactions, between others presenting also recent advances in the synthesis of compounds with of biological and pharmaceutical interest.

Palabras Clave: *fotoquímica, fotocátalisis, química en flujo, heterociclos*

Keywords: *photochemistry, photocatalysis, flow-chemistry, heterocycles*



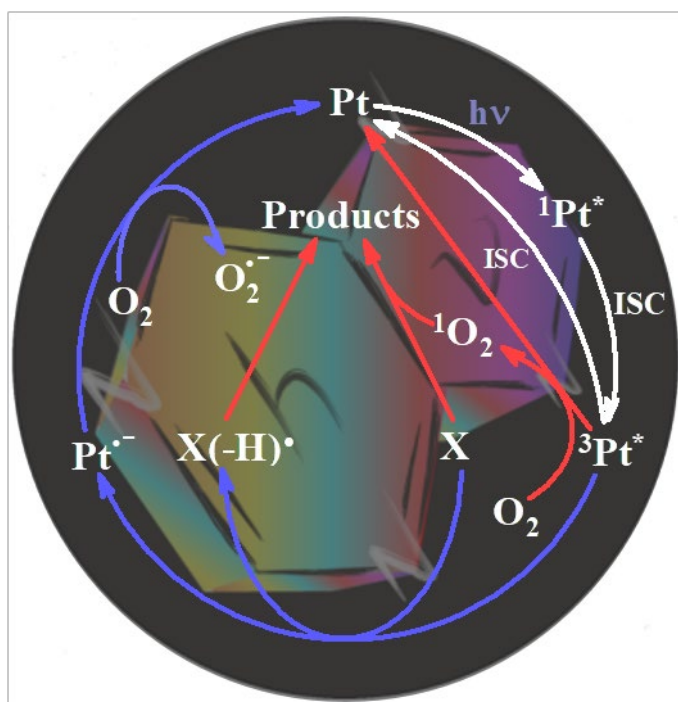
OXIDATION OF BIOMOLECULES PHOTOSENSITIZED BY PTERIN DERIVATIVES

M. Laura Dántola, Mariana Vignoni, Mariana P. Serrano, Carolina Lorente, Andrés H. Thomas*

Instituto de Investigaciones Fisicoquímicas Teóricas y Aplicadas (INIFTA), Departamento de Química, Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata, CCT La Plata-CONICET. Casilla de Correo 16, Sucursal 4, (1900) La Plata, Argentina.

*Autor Corresponsal: athomas@inifta.unlp.edu.ar

Graphical abstract



Depending on the target molecule (X), pterin-photosensitized oxidations may be purely *type I* (electron transfer) or *type II* (singlet oxygen, $^1\text{O}_2$), or a combination of both.

Resumen

La importancia biológica y médica de las reacciones fotosensibilizadas se relaciona principalmente con su participación en los procesos involucrados en el desarrollo de cáncer de piel y de terapias fotodinámicas para el tratamiento del cáncer e infecciones. Las pterinas, son una familia de compuestos heterocíclicos derivados de la 2-amino-4-pterinidinona, que se encuentran ampliamente distribuidas en los sistemas vivos

participando de importantes funciones biológicas. En condiciones patológicas, como es el caso del vitiligo, pterinas oxidadas se acumulan en las manchas blancas de la piel de los pacientes que sufren este desorden de la pigmentación. Estas moléculas son fotoquímicamente activas, bajo radiación UV-A (320 – 400 nm), fluorescen, producen radicales orgánicos y especies reactivas de oxígeno, y también sufren reacciones de fotooxidación. Nuestro grupo de investigación, ha estudiado desde hace más de 20 años, la degradación fotosensibilizada por pterinas de biomoléculas tales como ADN, proteínas, lípidos y sus componentes. Los resultados experimentales incluyen análisis cinético, evaluación de la interacción entre los estados excitados de las pterinas con diferentes sustratos, detección de especies radicalarias, y la identificación de productos bajo diferentes condiciones experimentales. Dependiendo de la molécula blanco, las pterinas pueden fotosensibilizar la oxidación de las mismas por mecanismo *tipo I* (transferencia de electrones) o *tipo II* (oxígeno singlete, $^1\text{O}_2$), o una combinación de ambos. En este artículo, presentamos un resumen de los cambios químicos fotosensibilizados por pterinas bajo irradiación UV-A en diferentes biomoléculas y los mecanismos involucrados.

Abstract

The biological and medical importance of photosensitized reactions is mainly related to their participation in processes involved in the development of skin cancer and in photodynamic treatments against cancer and infections. Pterins, a family of heterocyclic compounds derived from 2-aminopteridin-4(1H)-one, are widespread in living systems and participate in important biological functions. In pathological conditions, such as vitiligo, oxidized pterins accumulate in the white skin patches of patients suffering this depigmentation disorder. These molecules are photochemically active and, under UV-A excitation (320–400 nm), they can fluoresce, produce organic radicals and reactive oxygen species and undergo photooxidation. Our research group has investigated for more than 20 years the degradation of biomolecules such as DNA, proteins, lipids, and their components, photosensitized by pterins under UV-A irradiation. The experimental results include kinetics analysis, evaluation of interaction between pterins excited states with different substrates, detection of radical species, and identification of products, under different experimental conditions. Depending on the target molecule, pterin-photosensitized oxidations may be purely *type I* (electron transfer) or *type II* (singlet oxygen, $^1\text{O}_2$), or a combination of both. In this article, we present a summary of the chemical changes photoinduced by pterins upon UV-A irradiation in different biomolecules and the mechanisms involved.

Palabras Clave: pterinas, fotosensibilización, ADN, proteínas, lípidos

Keywords: pterins, photosensitization, DNA, proteins, lipids

**CURRENT LANDSCAPE OF THE SPECTROSCOPIC AND
PHOTOCHEMICAL PROPERTIES OF β -CARBOLINE ALKALOIDS IN
AQUEOUS MEDIA TOWARDS UNDERSTANDING THEIR
BIOLOGICAL ROLE. REVIEW**

**Juan G. Yañuk¹, Fernando D. Villarruel^{1,2}, M. Lis Alomar¹, Federico A. O. Rasse-Suriani²,
M. Micaela Gonzalez¹, Eduardo Gonik^{1,2}, Lorean Madriz², Ronald Vargas¹, Rosa Erra-
Balsells^{3,4}, M. Paula Denofrio¹, and Franco M. Cabrerizo^{1,*}**

1 Instituto Tecnológico de Chascomús (INTECH), Universidad Nacional de San Martín (UNSAM) - Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET), Av. Intendente Marino Km 8.2, CC 164, (B7130IWA) Chascomús, Argentina. E-mail: fcabrerizo@intech.gov.ar

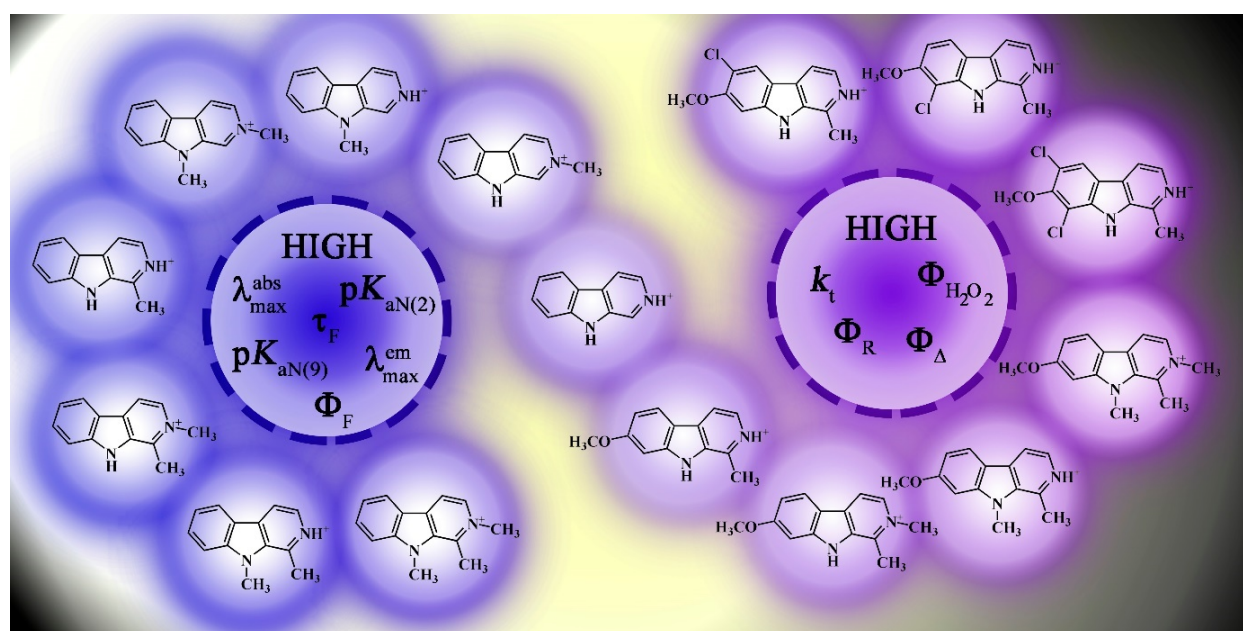
2 INIFTA - CONICET, Universidad Nacional de La Plata, Diag. 113 y 64 (1900), La Plata, Argentina.

3 Universidad de Buenos Aires. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Departamento de Química Orgánica. Pabellón II, 3er P., Ciudad Universitaria, (1428) Buenos Aires, Argentina.

4 CONICET, Universidad de Buenos Aires. Centro de Investigación en Hidratos de Carbono (CIHIDECAR). Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Pabellón II, 3er P., Ciudad Universitaria, (1428) Buenos Aires, Argentina.

**Autor Corresponsal: fcabrerizo@intech.gov.ar*

Graphical abstract



Resumen

Las β -carbolinas (β Cs) constituyen una familia de alcaloides estructuralmente relacionados con el 9H-pyrido[3,4-b]indol o norharmano. Estos alcaloides están presentes en una amplia gama de organismos vivos, filogenéticamente muy distantes entre sí, incluidos diversos organismos fototróficos. A pesar de su gran abundancia en la naturaleza y su demostrada participación en diversos procesos biológicos, aún quedan múltiples aspectos por explorar y comprender relacionados con las propiedades fotoquímicas y fotobiológicas de estos alcaloides. Mas aún, en la mayoría de los casos, aún no se conocen las bases moleculares de los procesos en los que participan. En este trabajo de revisión, presentamos las propiedades espectroscópicas, químicas y fotoquímicas más relevantes de un grupo representativo de β Cs aromáticas y parcialmente hidrogenadas, observadas en entorno acuoso. Todos los aspectos fundamentales aquí discutidos representan un aporte clave para comprender y conjeturar acerca del posible rol biológico de estos alcaloides.

Abstract

β -carbolines (β Cs) comprise a large variety of naturally occurring alkaloids structurally related to 9H-pyrido[3,4-b]indole or norharmane, widely spread in a vast range of phylogenetically distant species, including phototrophic organisms. Despite their abundance in nature and the well-established relevance of these alkaloids, their photochemical and photobiological properties as well as their main biological role remain unclear. Moreover, in most of the cases, the fundamental aspects and molecular basis of the mechanisms involved still remain poorly understood. In this review, we summarize the most relevant spectroscopic, chemical and photochemical properties observed in aqueous environment for a representative set of full-aromatic, dihydro- and tetrahydro- β Cs. All the fundamental aspects herein discussed provide key insights to theorize and/or surmise about the biological role that these compounds might have.

Palabras Clave: *Fotoquímica, Espectroscopía, Fluorescencia, Especies Reactivas, Electroquímica.*

Keywords: *Photochemistry, Spectroscopy, Fluorescence, Reactive Species, Electrochemistry.*