

## INFORME PERIODO 2016-2017

**1. APELLIDO:** Svartman  
**NOMBRES:** Esther Lea  
**TITULOS:** Dra. en Ciencias Químicas. Orientación Química Orgánica  
**E-mail:**

### 2. OTROS DATOS

**INGRESO:** Categoría: Profesional Adjunto; período: 12/1993 - 06/2004  
**ACTUAL:** Categoría: Profesional Principal; período: 06/2004 – actual

### 3. PROYECTOS DE INVESTIGACION EN LOS CUALES COLABORA

#### **Programa de Incentivos al docente investigador-UNLP**

*Fisicoquímica de compuestos orgánicos de interés académico y/o con conocidos o probables usos.* Proyecto tetra-anual. (Programa de Incentivos-UNLP). Proyecto 11/I/162. Directora: M.V. Mirífico. Periodo: 01/01/2012–31/12/2015. A la fecha (agosto 2016) continua en ejecución.

*Fisicoquímica de compuestos orgánicos de interés académico y/o con conocidos o probables usos.* Proyecto tetra-anual. (Programa de Incentivos-UNLP). Proyecto 11/I/210. Directora: M. V. Mirífico. Periodo: 01/01/2016-31/12/2019. A la fecha (agosto 2017) inició recientemente su ejecución.

#### **CONICET**

*Química sustentable: heterociclos nitrogenados como precursores electrosintéticos y como inhibidores de corrosión.* CONICET-Proyecto de investigación plurianual PIP 2013-2015 GI). Monto total asignado: \$ 78.500. (Titular: M. V. Mirífico). Presentado en CONICET el 25-09-2012. Proyecto aprobado: 14-11-2013. RD 20131114-4316. Código del proyecto: 112 20120100663 CO. El proyecto entró en ejecución en el año 2015. A la fecha (agosto 2017) continua en ejecución.

### 4. DIRECTOR

Apellido y Nombre: Mirífico María Virginia  
Cargo que ocupa: Investigadora Independiente CONICET. Profesora Titular Ordinaria D/Exclusiva, Facultad de Ingeniería, UNLP. Programa de Incentivos – UNLP: Categoría 1.  
Ciudad: Código Postal: Provincia: Tel:

### 5. INSTITUCION DONDE DESARROLLA LOS TRABAJOS SUBSIDIADOS POR LA CIC

Nombre: INIFTA (Instituto de Investigaciones Fisicoquímicas Teóricas y Aplicadas)  
Dependiente: Dpto. de Química – Facultad de Cs. Exactas – UNLP. CONICET-CCT La Plata.

Dirección: 64 y Diagonal 113, s/Nro. Ciudad: La Plata. Código Postal 1900.  
Provincia: Buenos Aires. Tel: 0221-425-7430/7291.

## 6. INSTITUCION DONDE DESARROLLA LA TAREA DOCENTE U OTRAS

Nombre: ---

Dependiente: ---

Dirección: Calle --- N° ---

Ciudad: --- Cod.Postal: ---- Prov: ---- Tel: ---

Cargo que ocupa: ---

## 7. RESUMEN DE LA LABOR QUE DESARROLLA (Descripción para el repositorio institucional. Máximo 150 palabras)

- a. Síntesis de quinoxalinas (**Q**) y sus derivados denominados benzopirazinas: se continuó con las síntesis haciendo reaccionar 1,2-diaminas aromáticas: 1,2-fenilendiamina y 4-nitro-1,2-fenilendiamina (**1,2-FD y 4-NFD**) con compuestos 1,2-dicarbonílicos (**1,2-diCO**) en relaciones equimolares, en ausencia de catalizador y de solvente, a temperaturas comprendidas entre 90 y 180 °C. Los productos de reacción **Q** se purificaron y caracterizaron/identificaron. Los rendimientos molares de las reacciones resultaron cercanos a 100%. Se considera que este procedimiento no descrito en la literatura, constituye una importante contribución a la Química Verde. Se avanza en la obtención de monocristales para ser estudiados desde el punto de vista estructural y cristalino por difracción de Rayos-X de los algunos compuestos, que aún no han cristalizado adecuadamente para esos fines. Se está iniciando la redacción del trabajo para ser enviado para su publicación, se considera la revista *Synthesis* (Stuttgart).
- b. Encargada de solicitudes de presupuestos y compras.
- c. Mantenimiento de equipos de uso común en el laboratorio.
- d. Tareas en conjunto con otros grupos de investigación o como servicios de terceros: determinaciones estructurales por difracción de rayos X de monocristales; estudios MALDI-TOF; espectros de fluorescencia; espectros FTIR, SDC (Differential Scanning Calorimeter).
- e. En colaboración: control de precursores SEDRONAR y confección y mantenimiento de drogueros SEDRONAR y general (armarios e inventario on-line) propios del grupo de trabajo. El grupo de trabajo tiene un droguero con ca. 800 drogas, solventes, catalizadores, etc.
- f. En colaboración, designada por la dirección de INIFTA: provisión de agua destilada y MilliQ y encargada del funcionamiento diario de los equipos correspondientes, para los miembros de INIFTA

## 8. EXPOSICION SINTETICA DE LA LABOR DESARROLLADA EN EL PERIODO

(Debe exponerse la actividad desarrollada, técnicas empleadas, métodos, etc. en dos carillas como máximo, en letra arial 12, a simple espacio)

## REACCIONES DE SÍNTESIS QUÍMICA LIMPIA LLEVADAS A CABO EN EL PERÍODO

### Introducción

### Reacciones en ausencia de solvente: Síntesis de quinoxalinas

En este período he continuado con el método de síntesis descrito en informe 2015-2016 (sin solvente y en ausencia de catalizador) de quinoxalinas y sus derivados denominados benzopirazinas. He avanzado con la obtención de nuevas sustancias a partir de 1,2-diaminas aromáticas (1,2-fenilendiamina, **1,2-FD** y 4-nitro-1,2-fenilendiamina, **4-NFD**) y compuestos dicarbonílicos (**1,2-diCO**) (**Tablas 1a** y **2a**). También, he completado la caracterización de los nuevos compuestos con la determinación de sus puntos de fusión por la técnica de calorimetría diferencial de barrido (DSC).

Estas quinoxalinas ya habían sido sintetizadas y están informadas en la literatura (aunque las estructuras medidas por difracción de rayos X de monocristales no están publicadas).

El método desarrollado, sin solvente y en ausencia de catalizador, permite incluir a estas reacciones (*solvent free reactions*) en la denominada “Química verde”.

**Procedimiento experimental:** Se pulverizaron y mezclaron en un tubo de reacción los reactivos sólidos en ausencia de solvente. Se dejaron reaccionar a diferentes temperaturas introduciendo el tubo de reacción tapado en una mufla. El avance de la reacción se realizó por análisis cromatográfico de muestras extraídas a diferentes tiempos de reacción (CCF vs. los patrones (reactivos)). Se continuó hasta que se observó una sola mancha correspondiente al producto de reacción Q. El producto de reacción crudo se secó y se pesó calculando luego el rendimiento de reacción.

Los productos de reacción se purificaron por recristalización. Se identificaron por espectroscopías FTIR, UV-VIS, <sup>1</sup>HMRN, <sup>13</sup>CRMN y se determinó su punto de fusión por la técnica de DSC (ver **Tablas 1a** y **2a**).

**Resultados:** Respecto de las condiciones experimentales se seleccionó, de acuerdo a ensayos de prueba) como temperatura de trabajo para las síntesis: T≥90 °C, se utilizó una relación R = moles 1,2-diamina aromática (**FD**)/moles de compuesto 1,2-dicarbonílico (**1,2-diCO**) ca. 1, obteniéndose las respectivas quinoxalinas **Q** con un rendimiento molar cercano al 100%.

Se pudieron confirmar exitosamente tres de estos compuestos por difracción de Rayos X de monocristales de los compuestos, obteniéndose sus estructuras cristalinas. Según nuestra búsqueda bibliográfica estas estructuras no se encuentran informadas en literatura.

**Tabla 1a.** Síntesis de quinoxalinas por condensación de **1,2-FD** y reactivo **1,2-dicarbonílico**.

Reactivo <b>1,2-diCO</b>	T, °C t, min	Solvente de recristalización, color de Q	Identificación	ref
4,5-pirenodiona	90 120	Acetonitrilo Agujas amarillo pálido	<b>Q1</b> PF: 276-7 <sup>0</sup> C <sup>1</sup> 273(SDC)	<b>1</b>

			FTIR; UV-VIS, <sup>1</sup> HRMN, <sup>13</sup> CRMN RX (monocristales desde Cl <sub>3</sub> CH) Con estructura	
p,p'-difenilbencilo	90 30	Acetonitrilo polvo blanco amarillento	<b>Q4</b> PF: 212 <sup>0</sup> C (SDC) FTIR, UV-VIS, <sup>1</sup> HRMN, <sup>13</sup> CRMN, RX (monocristales desde Cl <sub>3</sub> CH) Con estructura	<b>2</b>
1,10-fenantrolino-5,6-diona	90 80	Acetonitrilo Polvo blanco nácar	<b>Q5</b> FTIR, UV-VIS <sup>1</sup> HRMN, <sup>13</sup> CRMN	<b>3</b>
Acenaftenquinona	92 60	Etanol polvo blanco grisáceo	<b>Q6</b> PF:237-238 <sup>0</sup> C <sup>4,5</sup> , FTIR, UV-VIS, <sup>1</sup> HRMN, <sup>13</sup> CRMN RX (monocristales desde Cl <sub>3</sub> CH) Con estructura	<b>4, 5</b>
Diacetilo	90, reflujo 55 min	Agua Prismas blanco grisáceos	<b>Q11</b> PF:104 <sup>0</sup> C(lab), FTIR, UV-VIS, <sup>1</sup> HRMN, <sup>13</sup> CRMN	SD BS
Fenantrenoquina	120 60	Etanol Agujas blancas	<b>Q9</b> PF: 224-226 <sup>0</sup> C <sup>5</sup> , 224(DSC) FTIR	SD BS

**Tabla 2a.** Reacción entre 4-nitro-1,2-fenilendiamina (**4-NFD**) y reactivo 1,2-dicarbonílico (**1,2-diCO**) con R= [4-NFD]/[1,2diCO] = 1

Reactivo 1,2-diCO	T, °C t, min	Solvente de recristalización color de Q	Identificación	ref
p,p'-difenilbencilo	123 146 180 30	Acetonitrilo polvo amarillo	<b>Q3</b> PF: 213 <sup>0</sup> C (DSC) FTIR, UV-VIS, <sup>1</sup> HRMN, <sup>13</sup> CRMN Se intenta la obtención de los monocristales para medidas RX	

Acenaftenquino- na	150 90	Tolueno polvo amarillo	<b>Q7</b> PF: 318 <sup>0</sup> C <sup>4</sup> ,PF>320 <sup>0</sup> C (DSC) FTIR, UV-VIS, <sup>1</sup> HRMN, <sup>13</sup> CRMN Se intenta la obtención de los monocristales para medidas RX	<b>4, 5</b>
1,10-fenantrolino- 5,6-diona	180 180	Etanol Polvo amarillo oscuro	<b>Q8</b> PF= 330 <sup>0</sup> C (DSC) FTIR, UV-VIS <sup>1</sup> HRMN, <sup>13</sup> CRMN	<b>3</b>
Fenantrenoquino na	150 90	Tolueno Agujas amarillas	<b>Q10</b> PF=265 <sup>0</sup> C <sup>5</sup> , 260 <sup>0</sup> C (DSC) FTIR	<b>4</b> <b>SD</b> <b>BS</b>

### Referencias

**1-** F.G. Oberender and J.A. Dixon; *J.Org.Chem.*, 1959,24(9), 1226-1229. **2-** Tesis Daniela Becker, "PROPIEDADES DE HETEROCICLOS DERIVADOS DE 1,2,5-TIADIAZOL: 3,4-bis(4-bifenil)-1,2,5-tiadiazol 1,1-dióxido (TBF)", La Plata, 2004. **3-** Tesis Fabio Da Silva Miranda, "Desenvolvimento e estudo teórico de novos ligantes derivados da 1,10-fenantrolinae seus complexos de ferro(II)", Florianópolis, 2008. **4-** R. Soleymani, N. Niakan, Shohretayeb and S. Hakimi; *Oriental Journal of Chemistry* ISSN: 0970- 020X; CODEN: OJCHEG, 2012, Vol 18, N (1), 687-701. **5-** B. Karami and S. Khodabakhshi, *J. Serb. Chem. Soc.* 76 (9), 1191–1198 (2011).

## 9. OTRAS ACTIVIDADES

### 9.1 PUBLICACIONES, COMUNICACIONES, ETC.

### 9.2 CURSOS DE PERFECCIONAMIENTO, VIAJES DE ESTUDIO, ETC.

### 9.3 ASISTENCIA A REUNIONES CIENTIFICAS/TECNOLOGICAS o EVENTOS SIMILARES.

XXXI CONGRESO ARGENTINO DE QUIMICA: "Síntesis de bajo impacto ambiental de quinoxalinas". Julyleth Paola Jiménez Macías, Esther Lea Svartman, Oscar Enrique Piro, José Alberto Caram, María Virginia Mirífico. 25 al 28 de octubre de 2016. Ciudad de Buenos Aires, Argentina.

## **10. TAREAS DOCENTES DESARROLLADAS EN EL PERIODO.**

### **11. OTROS ELEMENTOS DE JUICIO NO CONTEMPLADOS EN LOS TITULOS ANTERIORES.** (En este punto se indicará todo lo que se considere de interés para una mejor evaluación de la tarea cumplida en el período).

1) Encargada de solicitudes de presupuestos, de compras y de logística de insumos de librería y de laboratorio, necesarios para la realización de los trabajos.

2) Encargada del uso y mantenimiento de cromatógrafo gaseoso con detector de masas CG-MS Clarus 500/560D. El mismo es para uso interno del grupo de trabajo, para colaboración con otros investigadores de INIFTA y para servicios a terceros con la Industria y con otras Unidades Académicas.

Se encuentra no operativo desde abril de 2013 pero está en etapa de reparación. Se ha llevado a cabo el diagnóstico siendo el motivo: daño en la interfase existente entre el espectrómetro de masas y la PC. Se está encarando la compra de la interfase para luego reemplazarla.

3) Tareas en conjunto con otros grupos de investigación.

3i) Determinaciones estructurales por difracción de rayos X (Dr. O. Piro, Dpto. de Física, Fac. de Cs. Exactas, UNLP.

3ii) Estudios MALDI-TOF. Dra. Rosa Erra-Balsells. CIHIDECAR-CONICET, Departamento de Química Orgánica, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, UBA.

4) Colaboración en otras tareas del grupo de trabajo

4i) Tareas generales

Mantenimiento de equipos (balanza analítica, cromatógrafo de media presión, agitador ultrasónico, rotaevaporadores, potencióstato/galvanostato, uno de los sistemas para medidas electroquímicas, entre otros), colaboración ocasional en otras líneas de investigación del grupo de trabajo (registro de espectros FTIR, UV-Vis, espectros de fluorescencia); medidas usando la

técnica de voltamperometría cíclica, electrólisis preparativas a potencial controlado y constante; purificación de solventes, reactivos y drogas auxiliares; determinación de propiedades físicas de compuestos orgánicos e inorgánicos: p.f. simple y mezcla, densidad, conductividad, etc).

#### 4ii) RENPRE (exSEDRONAR)

En conjunto con la Dra María Fernanda Rozas y siguiendo instrucciones de RENPRE (exSEDRONAR) fuimos designadas por la dirección de INIFTA para el control de los precursores SEDRONAR siendo ella responsable y yo suplente. Se continúa con el uso de un “droguero online” (particularmente google-drive) para control de consumo de precursores. Para el mismo están habilitados cada integrante del grupo de trabajo manteniendo este droguero online actualizado a diario. En forma periódica se transfiere la información de consumo total al droguero general online

4iii) Encargada de la provisión de agua destilada y Milli Q para todos los miembros de INIFTA que lo soliciten así como del encendido y apagado del destilador cuando sea necesario. Esta tarea se lleva a cabo en colaboración con la Ing. Ethel Susana Flores.

## INDICE

7. RESUMEN DE LA LABOR QUE DESARROLLA.....	2
8. EXPOSICION SINTETICA DE LA LABOR DESARROLLADA EN EL PERIODO 8/16- 8/17.....	3
9. PRODUCCIÓN CIENTÍFICO-ACADÉMICA EN EL PERÍODO 8/2016-8/2017	
C) OTRAS ACTIVIDADES RELACIONADAS AL PROYECTO.....	5
D) COLABORACIÓN EN OTRAS TAREAS DEL GRUPO DE TRABAJO.....	6