

CARRERA DEL INVESTIGADOR CIENTÍFICO Y TECNOLÓGICO Informe Científico¹

PERIODO ²: 2014

Legajo N°:

1. DATOS PERSONALES

APELLIDO: David Gara

NOMBRES: Pedro Maximiliano

Dirección Particular: Calle: N°:

Localidad: La Plata CP: 1900 Tel:

Dirección electrónica (donde desea recibir información): pedrodg@ciop.unlp.edu.ar

2. TEMA DE INVESTIGACION

Biofísica de proteínas. Aplicación de técnicas fotónicas al estudio de transporte de electrones en proteínas.

3. DATOS RELATIVOS A INGRESO Y PROMOCIONES EN LA CARRERA

INGRESO: Categoría: Asistente Fecha: 01/07/2010

ACTUAL: Categoría: Asistente desde fecha: 01/07/2010

4. INSTITUCION DONDE DESARROLLA LA TAREA

Universidad y/o Centro: Centro de Investigaciones Opticas

Facultad:

Departamento:

Cátedra:

Otros:

Dirección: Calle: Cno Centenario y 508 N°:

Localidad: Gonnet CP: 1897 Tel: 484-0280

Cargo que ocupa: Investigador Asistente

5. DIRECTOR DE TRABAJOS. (En el caso que corresponda)

Apellido y Nombres: Bilmes, Gabriel

Dirección Particular: Calle: N°:

Localidad: La Plata CP: 1900 Tel:

Dirección electrónica: gabrielb@ciop.unlp.edu.ar

¹ Art. 11; Inc. "e" ; Ley 9688 (Carrera del Investigador Científico y Tecnológico).

² El informe deberá referenciar a años calendarios completos. Ej.: en el año 2008 deberá informar sobre la actividad del período 1°-01-2006 al 31-12-2007, para las presentaciones bianuales.

.....
Firma del Director (si corresponde)

.....
Firma del Investigador

6. EXPOSICION SINTETICA DE LA LABOR DESARROLLADA EN EL PERIODO.

Debe exponerse, en no más de una página, la orientación impuesta a los trabajos, técnicas y métodos empleados, principales resultados obtenidos y dificultades encontradas en el plano científico y material. Si corresponde, explicita la importancia de sus trabajos con relación a los intereses de la Provincia.

Se trabajó en actividades de investigación científica y desarrollo tecnológico, docencia y divulgación científica. Estas tareas involucraron la ejecución de proyectos de carácter interdisciplinario, llevados a cabo bajo la dirección del Dr. Gabriel Bilmes y en colaboración con otros investigadores e instituciones.

INVESTIGACIÓN CIENTÍFICA y DESARROLLO TECNOLÓGICO

Realizados como integrante del Laboratorio de Ablación, Limpieza y Restauración con láser del CIOp, en las líneas de investigación Fotoacústica y Fotofísica de moléculas en solución y sistemas de interés biológico.

En esta etapa se completó un trabajo publicado en revista internacional con referato. Asimismo se realizaron 2 presentaciones en congresos de la especialidad, dos de ellos internacionales.

DOCENCIA Y FORMACIÓN DE RECURSOS HUMANOS

Durante este período cumplí funciones docentes como Jefe de Trabajos Prácticos en las Cátedras de Fisicoquímica y Química Inorgánica de la Fac. de Ciencias Exactas de la UNLP.

DIVULGACIÓN CIENTÍFICA Y DIFUSIÓN

Participé en el proyecto de Extensión de la Facultad de Ciencias Exactas de la UNLP: Actividades para la enseñanza y el aprendizaje de la Química: un vínculo de integración entre el nivel medio y el universitario.

7. TRABAJOS DE INVESTIGACION REALIZADOS O PUBLICADOS EN ESTE PERIODO.

7.1 PUBLICACIONES. *Debe hacer referencia exclusivamente a aquellas publicaciones en las que haya hecho explícita mención de su calidad de Investigador de la CIC (Ver instructivo para la publicación de trabajos, comunicaciones, tesis, etc.). Toda publicación donde no figure dicha mención no debe ser adjuntada porque no será tomada en consideración. A cada publicación, asignarle un número e indicar el nombre de los autores en el mismo orden que figuran en ella, lugar donde fue publicada, volumen, página y año. A continuación, transcribir el resumen (abstract) tal como aparece en la publicación. La copia en papel de cada publicación se presentará por separado. Para cada publicación, el investigador deberá, además, aclarar el tipo o grado de participación que le cupo en el desarrollo del trabajo y, para aquellas en las que considere que ha hecho una contribución de importancia, deberá escribir una breve justificación.*

14. Martínez Saavedra, Hector; Ragone, Fabricio; Ruiz, Gustavo; David Gara*, Pedro Maximiliano; Wolcan*, Ezequiel. 2014. On the solvent dependent switching of 3MLLCT and 11L luminescent states in [ClRe(CO)₃(Bathocuproinedisulfonate)]⁻²: spectroscopic and computational study. Journal of Physical Chemistry A, 118: 9661–9674. (ISSN 1089-5639, DOI 10.1021/jp506890r)

Abstract:

Steady state and time resolved luminescence experiments, calorimetric studies, as well as time-dependent density functional theory calculations performed on [ClRe(CO)₃(Bathocuproinedisulfonate)]⁻² show that the photophysical properties of

the Re(I) anionic complex are determined by the balance between intraligand (1IL) and metal-ligand-to-ligand charge transfer (3MLLCT) excited states. In organic solvents 3MLLCT states prevail and the usual expected behavior is observed: bathochromic shift of the emission maximum, a reduced luminescence quantum yield and the shortening of the excited-state lifetime upon increasing the polarity of the solvent. In addition, singlet oxygen (1O_2) is generated with high quantum yields (

Δ 0.5 i

The total quenching rate constant of triplet state by oxygen, k_q , reach values between 2.2 and 2.4 10^9 M $^{-1}$ s $^{-1}$ for the organic solvents studied. In CH₃CN, the fraction of triplet states quenched by O₂ which yield 1O_2 , ϕ , is nearly unity. In aqueous solution, where no singlet oxygen is generated, the luminescence of the Re(I) complex is of 1IL character with a emission quantum yield (dependent:

em) stro

em,(pH=

tunes the photophysical properties of the Re(I) complex by changing the relative amount of the different species existing in aqueous solutions: [ClRe(CO)₃(BCS)]⁻², [(OH)Re(CO)₃(BCS)]⁻² and [(H₂O)Re(CO)₃(BCS)]⁻. TD-DFT calculations show that the percentage of charge transfer character of the electronic transitions is substantially higher in the organic solvents than in aqueous solutions, in agreement with the increase of 1IL character of HOMO in [(H₂O)Re(CO)₃(BCS)]⁻ relative to [ClRe(CO)₃(BCS)]⁻².

Participación: Participé junto a los demás autores en el diseño de los experimentos, la realización de los mismos, el análisis de los resultados y la escritura del trabajo.

7.2 TRABAJOS EN PRENSA Y/O ACEPTADOS PARA SU PUBLICACIÓN. Debe hacer referencia exclusivamente a aquellos trabajos en los que haya hecho explícita mención de su calidad de Investigador de la CIC (Ver instructivo para la publicación de trabajos, comunicaciones, tesis, etc.). Todo trabajo donde no figure dicha mención no debe ser adjuntado porque no será tomado en consideración. A cada trabajo, asignarle un número e indicar el nombre de los autores en el mismo orden en que figurarán en la publicación y el lugar donde será publicado. A continuación, transcribir el resumen (abstract) tal como aparecerá en la publicación. La versión completa de cada trabajo se presentará en papel, por separado, juntamente con la constancia de aceptación. En cada trabajo, el investigador deberá aclarar el tipo o grado de participación que le cupo en el desarrollo del mismo y, para aquellos en los que considere que ha hecho una contribución de importancia, deberá escribir una breve justificación.

7.3 TRABAJOS ENVIADOS Y AUN NO ACEPTADOS PARA SU PUBLICACION. Incluir un resumen de no más de 200 palabras de cada trabajo, indicando el lugar al que han sido enviados. Adjuntar copia de los manuscritos.

No consigno

7.4 TRABAJOS TERMINADOS Y AUN NO ENVIADOS PARA SU PUBLICACION. Incluir un resumen de no más de 200 palabras de cada trabajo.

7.5 COMUNICACIONES. Incluir únicamente un listado y acompañar copia en papel de cada una. (No consignar los trabajos anotados en los subtítulos anteriores).

1. Laser-induced photoacoustics applied to the study of electron transfer processes in proteins.
2. Application of Silicon Nanoparticles (SI-NPs) for Radiation-Induced Cytotoxicity via Generation of Reactive Oxygen Species (ROS).
3. Estudios optoacústicos de procesos de transferencia de electrones en proteínas.

- 7.6 INFORMES Y MEMORIAS TECNICAS.** *Incluir un listado y acompañar copia en papel de cada uno o referencia de la labor y del lugar de consulta cuando corresponda.*
No consigno
- 8. TRABAJOS DE DESARROLLO DE TECNOLOGÍAS.**
- 8.1 DESARROLLOS TECNOLÓGICOS.** *Describir la naturaleza de la innovación o mejora alcanzada, si se trata de una innovación a nivel regional, nacional o internacional, con qué financiamiento se ha realizado, su utilización potencial o actual por parte de empresas u otras entidades, incidencia en el mercado y niveles de facturación del respectivo producto o servicio y toda otra información conducente a demostrar la relevancia de la tecnología desarrollada.*
No consigno
- 8.2 PATENTES O EQUIVALENTES.** *Indicar los datos del registro, si han sido vendidos o licenciados los derechos y todo otro dato que permita evaluar su relevancia.*
No consigno
- 8.3 PROYECTOS POTENCIALMENTE TRANSFERIBLES, NO CONCLUIDOS Y QUE ESTAN EN DESARROLLO.** *Describir objetivos perseguidos, breve reseña de la labor realizada y grado de avance. Detallar instituciones, empresas y/o organismos solicitantes.*
No consigno
- 8.4 OTRAS ACTIVIDADES TECNOLÓGICAS CUYOS RESULTADOS NO SEAN PUBLICABLES** *(desarrollo de equipamientos, montajes de laboratorios, etc.).*
Desarrollo, construcción y comercialización de Celdas, detectores y amplificadores para su empleo en técnicas fotoacústicas.
Dirección y ejecución: G. M. Bimes (director), P. David Gara, S. Gajate, P. Laquidara y D. J. Orzi,
- 8.5 Sugiera nombres (e informe las direcciones) de las personas de la actividad privada y/o pública que conocen su trabajo y que pueden opinar sobre la relevancia y el impacto económico y/o social de la/s tecnología/s desarrollada/s.**
No consigno
- 9. SERVICIOS TECNOLÓGICOS.** *Indicar qué tipo de servicios ha realizado, el grado de complejidad de los mismos, qué porcentaje aproximado de su tiempo le demandan y los montos de facturación.*
No consigno
- 10. PUBLICACIONES Y DESARROLLOS EN:**
- 10.1 DOCENCIA**
No consigno
- 10.2 DIVULGACIÓN**
No consigno
- 11. DIRECCION DE BECARIOS Y/O INVESTIGADORES.** *Indicar nombres de los dirigidos, Instituciones de dependencia, temas de investigación y períodos.*
No consigno
- 12. DIRECCION DE TESIS.** *Indicar nombres de los dirigidos y temas desarrollados y aclarar si las tesis son de maestría o de doctorado y si están en ejecución o han sido defendidas; en este último caso citar fecha.*
No consigno

- 13. PARTICIPACION EN REUNIONES CIENTIFICAS.** *Indicar la denominación, lugar y fecha de realización, tipo de participación que le cupo, títulos de los trabajos o comunicaciones presentadas y autores de los mismos.*
1. Pedro M. David Gara, Gabriel M. Bilmes, Lionel Cheruzel and Silvia E. Braslavsky. Optoacoustic Studies of Electron Transfer Processes in Modified Proteins. 16th International Congress on Photobiology. Córdoba, Argentina. 7 al 12 de septiembre de 2014. Poster.
 2. Pedro M. David Gara, Gabriel M. Bilmes and Silvia E. Braslavsky. Electron Transfer Processes in Cytochrome-cytochrome Oxidase System Studied by Laser Induced Optoacoustic Spectroscopy. 37th Meeting of the American Society for Photobiology. San Diego, 10 al 14 de junio de 2014.
- 14. CURSOS DE PERFECCIONAMIENTO, VIAJES DE ESTUDIO, ETC.** *Señalar características del curso o motivo del viaje, período, instituciones visitadas, etc.*
No consigno
- 15. SUBSIDIOS RECIBIDOS EN EL PERIODO.** *Indicar institución otorgante, fines de los mismos y montos recibidos.*
- Subsidio de la CIC-PBS Programa de Proyectos de Investigación Científica y Tecnológica: "Biofísica de proteínas. Caracterización de procesos de transferencia de carga mediante técnicas fotónicas" (Resolución N° 832/14). \$ 15.000. Año: 2014.
 - Subsidio Institucional para Investigadores de la Comisión de Investigaciones Científicas, (Resolución N° 833/14). \$ 7.000. Año: 2014.
- 16. OTRAS FUENTES DE FINANCIAMIENTO.** *Describir la naturaleza de los contratos con empresas y/o organismos públicos.*
No consigno
- 17. DISTINCIONES O PREMIOS OBTENIDOS EN EL PERIODO.**
No consigno
- 18. ACTUACION EN ORGANISMOS DE PLANEAMIENTO, PROMOCION O EJECUCION CIENTIFICA Y TECNOLÓGICA.** *Indicar las principales gestiones realizadas durante el período y porcentaje aproximado de su tiempo que ha utilizado.*
No consigno
- 19. TAREAS DOCENTES DESARROLLADAS EN EL PERIODO.** *Indicar el porcentaje aproximado de su tiempo que le han demandado.*
Jefe de Trabajos Practicos (DE). Facultad de Ciencias Exactas. UNLP. Desde el 01/07/2005 hasta la fecha. Tiempo demandado: 20%.
- 20. OTROS ELEMENTOS DE JUICIO NO CONTEMPLADOS EN LOS TITULOS ANTERIORES.** *Bajo este punto se indicará todo lo que se considere de interés para la evaluación de la tarea cumplida en el período.*
No consigno
- 21. TITULO Y PLAN DE TRABAJO A REALIZAR EN EL PROXIMO PERIODO.** *Desarrollar en no más de 3 páginas. Si corresponde, explicita la importancia de sus trabajos con relación a los intereses de la Provincia.*
Biofísica de proteínas. Aplicación de técnicas fotónicas al estudio de transporte de electrones en proteínas.

Objetivo general:

Caracterizar la cinética y termodinámica de las interacciones metal - cromóforo – proteína – medio, en fotorreceptores de interés biológico.

Objetivos particulares:

Identificar los cambios estructurales y energéticos generados a partir de procesos fotoinducidos de transferencia de carga en proteínas. En particular los procesos que tienen lugar entre centros metálicos de proteínas mutantes de fotorreceptores de interés biológico, como los citocromos, donde los donores de electrones están unidos en diferentes posiciones a lo largo de la cadena peptídica.

Analizar el efecto de la estructura del agua en la transferencia de carga y los cambios estructurales, que se detectan como cambios de volumen por la técnica de LIOAS (del inglés laser-induced optoacoustic spectroscopy) subsiguientes en la proteína, cuando se modifica la estructura del solvente, mediante agregado de sales al medio para modificar la capacidad de formación de puentes de hidrógeno.

En este proyecto se estudiarán procesos fotofísicos y fotoquímicos que ocurren en proteínas y se caracterizarán principalmente mecanismos de conversión de energía y movimientos estructurales.

Los problemas a investigar en este proyecto involucran la comprensión de mecanismos cinéticos, procesos de transformación y transferencia de energía, la determinación de parámetros espectroscópicos y termodinámicos, de propiedades ópticas, cambios estructurales, etc.

La información será obtenida sometiendo los sistemas a estudiar a la interacción con radiación óptica en un rango de 266 a 600 nm, dependiendo del tipo de compuesto.

Como fuente de excitación se empleará, en la mayoría de los casos, láseres pulsados y continuos. Se estudiará la influencia de diversos parámetros tales como: temperatura, tipo de sustituyentes, atmósfera, longitud de onda de excitación, composición del medio (e.g., fuerza iónica, naturaleza del buffer) etc.

En cuanto a las técnicas a utilizar es necesario tener en cuenta que si bien durante las últimas décadas se han desarrollado diferentes métodos de detección y caracterización de mecanismos cinéticos y espectroscópicos aplicados a moléculas en solución, el estudio de este tipo de sistemas exige en general combinar y adecuar estas técnicas a cada caso en particular. Espectroscopías novedosas y métodos con mayor sensibilidad y resolución que los convencionales, son herramientas habituales en estos estudios. Aún así, el empleo de los mismos no siempre resulta posible. Esto es particularmente cierto en aquellos casos en que las propiedades ópticas de las especies transientes se superponen con las de la molécula de partida, o en muestras turbias o opacas. Por estas razones el desarrollo de técnicas fototérmicas, que proveen información a partir de la evolución temporal del calor entregado al medio por procesos de desactivación no radiativos, ha adquirido particular relevancia. Estas técnicas, por sí mismas o combinadas con otras espectroscopías, permiten identificar el carácter de las especies transientes, medir sus eficiencias de formación, determinar cambios entálpicos, identificar cambios estructurales etc.

Las técnicas fotoacústicas pulsadas, en particular LIOAS, se basan en la medición de la onda acústica generada por la expansión del medio, luego de la interacción con un pulso de excitación láser. La señal acústica medida tiene como contribuciones por un lado todo el calor entregado al medio en los procesos de desactivación no radiativos, que produce una variación de volumen en la solución de origen térmico $\Delta V(\text{Th})$ y por otro lado un cambio de volumen estructural $\Delta V(\text{Str})$, relacionado con los cambios químicos y estructurales generados. En soluciones acuosas, se pueden identificar claramente ambas contribuciones, realizando experimentos en función de la temperatura, que sólo afecta la contribución térmica. De esta manera se pueden medir

los cambios de volumen estructural, y asociarlos con cambios de configuración del sistema por un lado y por el otro determinar parámetros cinéticos y espectroscópicos de la muestra en estudio.

Además de las técnicas fotoacústicas se utilizarán técnicas de espectroscopía de absorción y de fluorescencia de estado estacionario y resuelta en el tiempo, flash-fotolisis, etc.

Condiciones de la presentación:

- A. El Informe Científico deberá presentarse dentro de una carpeta, con la documentación abrochada y en cuyo rótulo figure el Apellido y Nombre del Investigador, la que deberá incluir:
- Una copia en papel A-4 (puntos 1 al 21).
 - Las copias de publicaciones y toda otra documentación respaldatoria, en otra carpeta o caja, en cuyo rótulo se consignará el apellido y nombres del investigador y la leyenda "Informe Científico Período"
 - Informe del Director de tareas (en los casos que corresponda), en sobre cerrado.
- B. Envío por correo electrónico:
- Se deberá remitir por correo electrónico a la siguiente dirección: infinvest@cic.gba.gov.ar (puntos 1 al 21), en formato .doc zipeado, configurado para papel A-4 y libre de virus.
 - En el mismo correo electrónico referido en el punto a), se deberá incluir como un segundo documento un currículum resumido (no más de dos páginas A4), consignando apellido y nombres, disciplina de investigación, trabajos publicados en el período informado (con las direcciones de Internet de las respectivas revistas) y un resumen del proyecto de investigación en no más de 250 palabras, incluyendo palabras clave.

Nota: El Investigador que desee ser considerado a los fines de una promoción, deberá solicitarlo en el formulario correspondiente, en los períodos que se establezcan en los cronogramas anuales.