



## SINTESIS ENZIMÁTICA DE DISULFUROS DE POLI - FENILENO A PARTIR DE TIOFENOLES

Estefanía Sierra Ibarra, Marcela Ayala Aceves. Instituto de Biotecnología – Universidad Nacional Autónoma de México. Cuernavaca, Morelos, CP 62210. Correo electrónico: esierrai@ibt.unam.mx.

*Palabras clave: oxidorreductasas, ditiolos, conductividad.*

**Introducción.** Los disulfuros de poli-fenileno están conformadas por anillos aromáticos unidos por enlaces disulfuro, los cuales presentan propiedades conductivas (1). Una estrategia que proponemos para la obtención de estos materiales es la oxidación de tiofenoles catalizada por enzimas, generando así radicales tiolo, los cuales posteriormente se acoplarán en enlaces disulfuro. Las enzimas constituyen una opción amigable con el medio ambiente debido a las condiciones suaves de reacción requeridas por este tipo de catalizadores.

En ese trabajo se pretende estudiar las condiciones de síntesis y la caracterización de disulfuros de fenileno, empleando ditiolos aromáticos y una lacasa como catalizador.

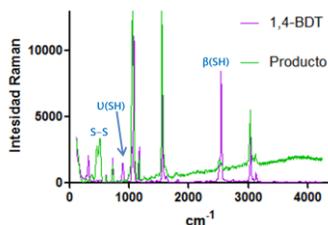
**Metodología.** Se llevaron a cabo reacciones de oxidación del sustrato 1,4-benzenoditiol (1,4-BDT)) empleando la lacasa del hongo *Coriopsis gallica* (LCg) como catalizador en un medio acuoso con 10% de acetonitrilo. Se determinaron las constantes cinéticas siguiendo la desaparición del 1,4-BDT por medio de HPLC y ajustando la curva obtenida a una cinética de Michaelis-Menten. La estructura de los productos se analizó por espectroscopía de infrarrojo (FT-IR) y Raman, así como por espectrometría de masas ( $EI^+$ -MS). La conductividad se determinó haciendo uso del método de placas planas paralelas (2).

### Resultados.

**Tabla 1.** Constantes cinéticas para el 1,4-BDT como sustrato de LCg

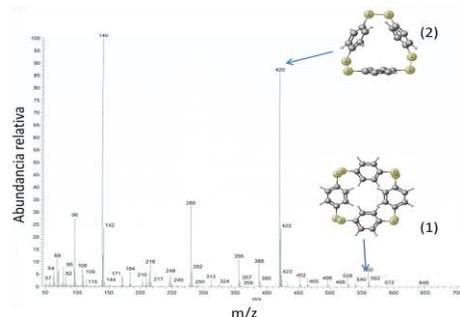
$K_M$ ( $\mu M$ )	$k_{cat}$ ( $s^{-1}$ )	$k_{cat}/K_M$ ( $s^{-1}mM^{-1}$ )
$45 \pm 1$	$4.2 \pm 0.2$	93

Las constantes cinéticas para el 1,4-BDT se encuentran en el mismo orden de magnitud que las obtenidas con otros sustratos típicos como la siringaldazina (3). En la figura 1 se muestra el espectro de Raman del sólido insoluble obtenido.



**Fig. 1.** Espectro de Raman del 1,4-BDT y el producto obtenido en la reacción con LCg

En los espectros de FT-IR y Raman (figura 1) se puede notar la desaparición de las vibraciones correspondientes a los enlaces S-H en  $2700$  y  $980\text{ cm}^{-1}$ . Igualmente, el espectro de Raman demuestra la aparición del enlace disulfuro en aproximadamente  $450\text{ cm}^{-1}$ . Estos resultados confirman que efectivamente LCg está llevando a cabo la oxidación de los grupos tiol y los radicales se acoplan en enlaces disulfuro. Por otra parte, se realizó un análisis del producto por medio de  $EI^+$ -MS, el cual se ilustra en la figura 2.



**Fig. 2.** Espectro de masas del producto

El patrón de ionización demuestra que las moléculas obtenidas son de carácter cíclico y corresponden a tetrámeros y trímeros, denotados como 1 y 2 en la figura 2. Cálculos teóricos sobre la configuración de trímeros y tetrámeros lineales indican que estas moléculas presentan una tendencia a interactuar por los extremos, lo cual podría explicar que se formen ciclos. La conductividad de los productos sin dopar se determinó en un valor de  $5 \times 10^{-6}\text{ S/cm}$ , que ubica estas moléculas en rango de los materiales semiconductores (4).

**Conclusiones.** La oxidación de 1,4-BDT con LCg en un medio con bajo contenido de solvente orgánico genera oligómeros cíclicos semiconductores. El enlace entre los monómeros es un disulfuro.

**Agradecimiento.** Los autores agradecen el apoyo 179241 concedido por el CONACyT.

### Bibliografía.

- Della-Casa C., Costa P., Nuzziello S. (1985). *J. Polym. Sci.* 23 (6): 323-328.
- Cortina H., Pineda E., Hu H. (2012). *Sol. Energy.* 86 (4): 1004-1009.
- Medina F., Aguila S., Baratto M.C., Martorana A., Basosi R., Alderete, J.B., Vazquez-Duhalt R. (2013). *Enzyme Microb. Technol.* 52 (1):68-76.
- Gerard M., Chaubey A., Malhotra B.D. (2012). *Biosens. Bioelectron.* 17 (5): 345-359.