MEMORIA QUÍMICA EN UN SISTEMA DINÁMICO DE TRES REACCIONES

RIERA, Micaela B.[1]; SALAZAR, Mario O.[1]; MAGGIO, Rubén[2], M; FURLAN, Ricardo L.E.[1]

[1]Farmacognosia, Facultad de Ciencias Bioquímicas y Farmacéuticas-UNR, Rosario /micaa1.riera@gmail.com
[2]Instituto de Química Rosario (IQUIR, CONICET-UNR), Facultad de Ciencias Bioquímicas y Farmacéuticas-UNR

Química combinatoria dinámica; disulfuros; ditioacetales; tioésteres; memoria química

INTRODUCCIÓN

Los sistemas químicos dinámicos representan un enfoque emergente para el diseño de redes moleculares adaptativas con capacidad de memoria. Recientemente, nuestro grupo describió la construcción de un sistema dinámico de capas minimalista a partir de la combinación de reacciones comunicantes-secuenciales (intercambios de ditioacetales y disulfuros). Este sistema responde a estímulos (cambios de pH) alterando la conectividad de su red, redistribuyendo temporalmente los componentes entre las dos capas a través de los nodos conectores (tioles).[1]

OBJETIVO

Evaluar la capacidad de almacenamiento y recuperación cuantitativa de información de un sistema molecular dinámico multicapa compuesto por tres reacciones reversibles interconectadas (tiol/ditioacetal, tiol/disulfuro y tiol/tioéster)

METODOLOGÍA / MATERIALES Y MÉTODOS

El sistema

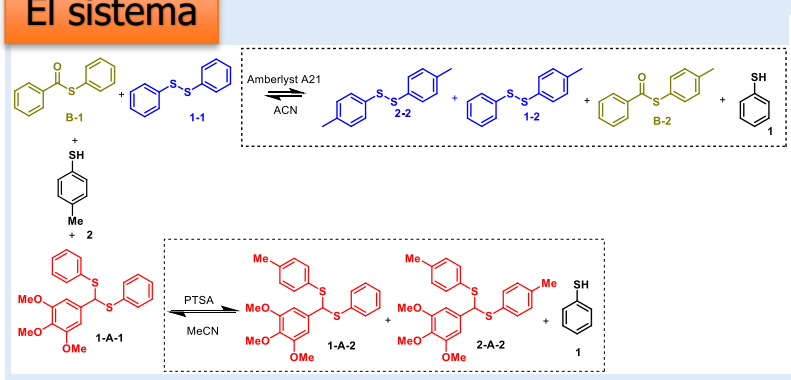


Figura 1. Red molecular de dos capas basada en intercambios tiol/ditioacetal y disulfuro/tiol/tioéster.

Secuencia experimental

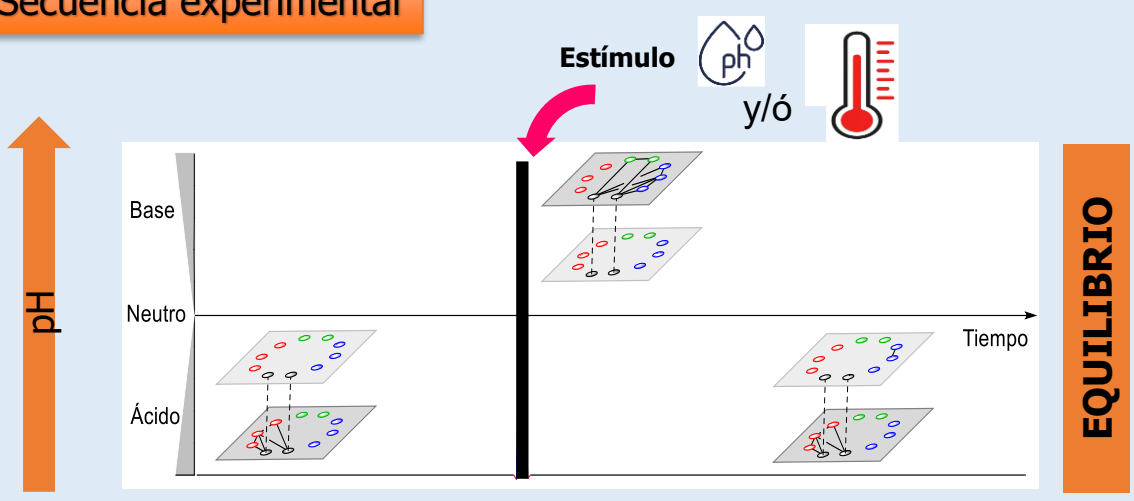
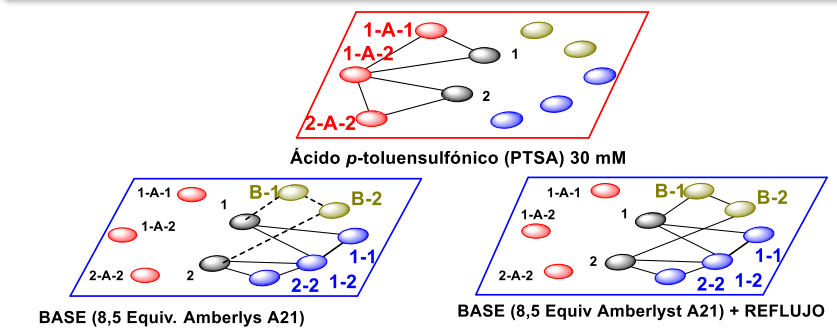
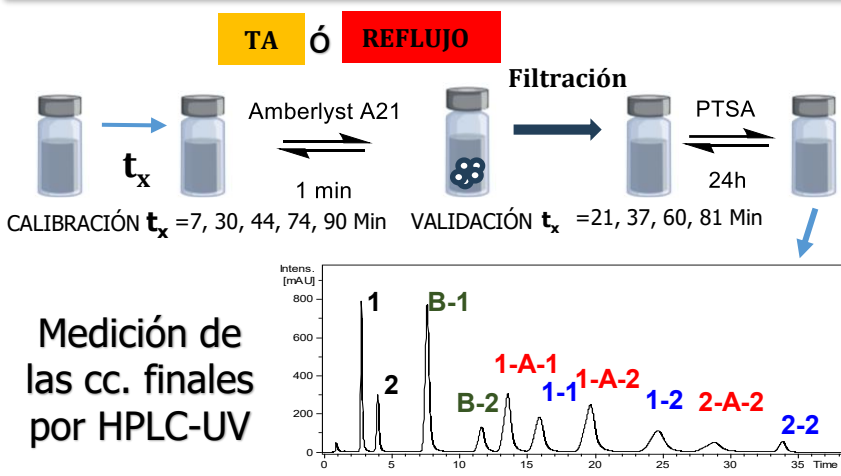


Figura 2. Inicialmente, el intercambio tiol/ditioacetal está activo en un medio ácido. En algún momento, un aumento momentáneo en la basicidad del medio, con o sin temperatura, (pico negro) conduce a una activación/desactivación temporal concomitante de las capas interconectadas: activación de la capa de disulfuro/tiol/tioéster y desactivación de la capa de ditioacetal.

1. Selección de condiciones de activación/desactivación



2. Preparación de muestras y adquisición de datos



3. Elección del modelo Obtención de la curva de calibración

4. Validación del modelo Predicción de valores incógnitos,

RESULTADOS

¿Son todos los miembros de la biblioteca buenos para recuperar información sobre el momento del estímulo?

Tablas 1. Valores de coeficiente de determinación (R^2), recuperación media (Rec%), desviación estándar relativa (RSD) y error absoluto medio (MAE) de las predicciones del momento del estímulo, para los diferentes componentes del sistema dinámico.

Estímulo: base

	1	2	B-1	B-2	1-A-1	1-A-2	2-A-2	1-1	1-2	2-2
R^2	0,9	0,9	0,2	0,2	0,90	0,85	0,90	0,95	0,80	0,95
Rec%	97,68	97,68	62,05	62,05	96,23	96,48	94,17	100,30	86,53	100,93
RSD	2,86	2,86	26,10	26,10	1,96	7,65	6,44	6,32	12,83	6,28
MAE	0,73	0,73	15,97	15,97	1,97	2,67	1,53	1,67	6,11	2,70

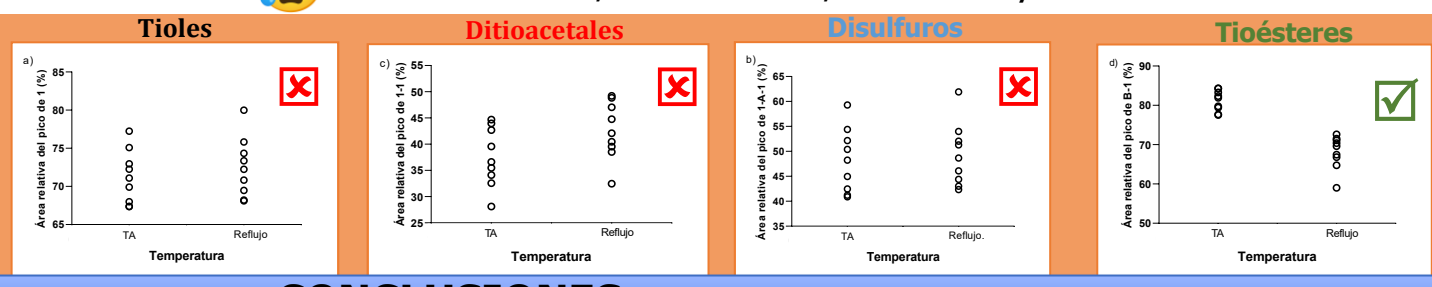
Tioles, ditioacetales y disulfuros: ✓ Tioésteres: ✗

Estímulo: base y calor

	1	2	B-1	B-2	1-A-1	1-A-2	2-A2	1-1	1-2	2-2
R^2	0,95	0,95	0,8	0,8	0,95	0,95	0,95	0,95	0,93	0,95
Rec%	100,41	100,41	99,96	99,96	104,02	103,45	103,19	94,71	93,20	98,95
RSD	6,96	6,96	11,25	11,25	9,53	10,25	8,68	3,72	14,61	1,27
MAE	3,66	3,66	1,93	1,93	4,48	4,32	4,63	2,91	6,02	1,48

Tioles, ditioacetales, disulfuros y tioésteres: ✓

¿Es posible consultar al sistema si el estímulo que ocurrió estuvo o no acompañado de calor?



CONCLUSIONES

El sistema de dos capas y tres reacciones es capaz de almacenar información sobre el momento y las condiciones térmicas de estímulos básicos a través de todos sus componentes. Mientras que tioles, disulfuros y ditioacetales retienen información temporal en ambas condiciones de temperatura, los tioésteres se distinguen como marcadores específicos del entorno térmico, siendo ineficaces a temperatura ambiente pero capaces de diferenciar entre condiciones ambientales y de reflujo.[2]

REFERENCIAS

1. Riera, M. B., Salazar, M. O., & Furlan, R. L. (2024). Multilevel Dynamic System as Molecular Morning-After Timer. *Chemistry–A European Journal*, *30*(71), e202402130.
2. Riera, M. B., Salazar, M. O., Maggio, R. M., & Furlan, R. L. (2025). Chemical Memory in a Three-Reaction Dynamic System. *ChemSystemsChem*, *7*(4), e202500002.

AGRADECIMIENTOS Y FINANCIAMIENTO

UNR (80020250300103UR y 80020220600048UR), FONCYT (PICT2021-1034), ASACTEI PEICID-2022-181 y PEICA-2022-052
Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET) y Agencia Nacional de Promoción Científica y Tecnológica. MBR agradece al CONICET por su Beca Doctoral