



# **I JORNADAS IBÉRICAS DE FOTOQUÍMICA**

**VI CONGRESO DE FOTOQUÍMICA**  
(Real Sociedad Española de Química)

**7º ENCONTRO NACIONAL DE FOTOQUÍMICA**  
(Sociedade Portuguesa de Química)

Santiago de Compostela 2003

# I JORNADAS IBÉRICAS DE FOTOQUÍMICA

**VI CONGRESO DE FOTOQUÍMICA**  
**Real Sociedad Española de Química**

**7º ENCONTRO NACIONAL DE FOTOQUÍMICA**  
**Sociedade Portuguesa de Química**

---

**LIBRO DE RESÚMENES**

---

***LIVRO DE RESUMOS***

---

SANTIAGO DE COMPOSTELA, ESPAÑA  
**18 - 20 de septiembre de 2003**

*SANTIAGO DE COMPOSTELA, ESPANHA*  
***18 - 20 de Setembro de 2003***

**Organizan - Organizam:**

**Grupo Especializado de Fotoquímica de la Real Sociedad Española de Química**  
**Grupo de Fotoquímica da Sociedade Portuguesa de Química**  
**Universidade de Santiago de Compostela**



## **Comité Organizador – Comissão Organizadora**

Presidenta:

**Flor Rodríguez Prieto.** Facultade de Química, Universidade de Santiago de Compostela.

Co-Presidente:

**José Manuel Gaspar Martinho.** Instituto Superior Técnico, Lisboa.

Secretaría – *Secretaria:*

**Wajih Al-Soufi.** Facultade de Ciencias, Lugo, Universidade de Santiago de Compostela.

**M<sup>a</sup> Carmen Ríos Rodríguez.** Fac. de Química, Universidade de Santiago de Compostela.

Vocales – *Vogais:*

**Hugh Burrows.** Facultade de Ciências e Tecnologia, Univ. de Coimbra.

**Antonio Fernández Ramos.** Facultade de Química, Univ. de Santiago de Compostela.

**José Ramón Leis Fidalgo.** Facultade de Química, Univ. de Santiago de Compostela.

**Emilio Martínez Núñez.** Facultade de Química, Univ. de Santiago de Compostela.

**Manuel Mosquera González.** Facultade de Química, Univ. de Santiago de Compostela.

**Mercedes Novo Rodríguez.** Fac. de Ciencias, Lugo, Univ. de Santiago de Compostela.

**Fernando Pina.** Facultade de Ciências e Tecnologia, Univ. Nova de Lisboa.

**Isabel Sáñez Macho.** Facultade de Farmacia, Univ. de Santiago de Compostela.

**Arturo Suárez Varela.** Facultade de Farmacia, Univ. de Santiago de Compostela.

Asistente Secretaría – *Assistente Secretaria:*

**Iria García Lema.** Facultade de Química, Universidade de Santiago de Compostela.

## **Comité Científico Consultivo - Comissão Científica Consultiva**

**A. Ulises Acuña.** Instituto de Química Física Rocasolano, CSIC, Madrid.

**Diego Armesto.** Universidad Complutense de Madrid.

**Mario N. Berberan-Santos.** Instituto Superior Técnico, Lisboa.

**José Luis Bourdelande.** Universitat Autònoma de Barcelona.

**Silvia M. B. Costa.** Instituto Superior Técnico, Lisboa.

**Manuel Prieto.** Instituto Superior Técnico, Lisboa.

## **Colaboradores**

**Universidade de Santiago de Compostela**

**Mercedes Álvarez Alcalde**

**Álvaro Antelo Queijo**

**Carlos Costa Corbelle**

**Esperanza Fernández Hermida**

**Ana Godoy López**

**Jaime González López**

**Pablo Hervella Lorenzo**

**María Méndez Pérez**

**Belén Reija Otero**

**Manoel Veiga Gutierrez**



## PATROCINADORES

El comité organizador agradece especialmente la ayuda moral o económica, directa o indirecta, prestada por las siguientes entidades y empresas colaboradoras:

A comissão organizadora agradece especialmente a ajuda moral ou económica, directa ou indirecta, prestada pelas seguintes entidades e empresas colaboradoras:

### ENTIDADES

---



Departamento de Química Física  
Facultade de Química  
Universidade de Santiago de Compostela



Real Sociedad Española de Química



Sociedade Portuguesa de Química



Vicerrektorado de Investigación e Innovación  
Universidade de Santiago de Compostela



Ministerio de Ciencia y Tecnología



**XUNTA DE GALICIA**  
CONSELLERÍA DE EDUCACIÓN  
E ORDENACIÓN UNIVERSITARIA

Dirección Xeral de Universidades



**XUNTA DE GALICIA**  
CONSELLERÍA DE INNOVACIÓN,  
INDUSTRIA E COMERCIO

Dirección Xeral de  
Investigación e Desenvolvemento



**XUNTA DE GALICIA**  
CONSELLERÍA DE CULTURA,  
COMUNICACIÓN SOCIAL E TURISMO

Dirección Xeral de Turismo



Santiago de Compostela CONVENTION BUREAU

Santiago de Compostela  
Convention Bureau



European Photochemistry Association



## EMPRESAS COLABORADORAS

---



Carbuos Metálicos



**Iberlaser, s.a.**

Iberlaser, S.A.



**Springer**

Springer-Verlag



**VARIAN**

Varian



**PICOQUANT**

PicoQuant



IBH

## EMPRESAS EXPOSITORAS

---



Díaz de Santos



Innova



MTB



## ÍNDICE

	Pág.
Prólogo .....	xi
<i>Prólogo</i> .....	xiii
Programa .....	xv
Índice de conferencias y comunicaciones –	
<i>Índice de conferências e comunicações</i> .....	xxi
Conferencias plenarias – <i>Conferências plenárias</i> .....	1
Comunicaciones orales – <i>Comunicações orais</i> .....	15
Comunicaciones en cartel – <i>Comunicações em painel</i> .....	33
Índice de autores .....	139
Lista de participantes .....	151



## PRÓLOGO

En este libro se recogen los resúmenes de las conferencias y comunicaciones que se presentarán en las **I Jornadas Ibéricas de Fotoquímica** (Santiago de Compostela, 18–20 de septiembre de 2003). Estas Jornadas están organizadas por los **Grupos de Fotoquímica** de la **Real Sociedad Española de Química** (RSEQ) y de la **Sociedade Portuguesa de Química** (SPQ) y la **Universidad de Santiago de Compostela**. El objetivo de estas Jornadas es promover un foro que facilite el contacto entre los investigadores y permita discutir los fascinantes avances habidos en los últimos años en la Química inducida por la luz.

Con esta reunión científica se continúa la tradicional serie de reuniones bianuales que celebran desde hace varios años los Grupos de Fotoquímica de la RSEQ y de la SPQ. Las Juntas directivas de ambos Grupos han decidido organizar en esta ocasión sus congresos de forma conjunta, con objeto de favorecer el conocimiento y la colaboración entre los fotoquímicos españoles y portugueses. En el año 2001, el Grupo Especializado de Fotoquímica de la RSEQ celebró su V Congreso de Fotoquímica en Torremolinos, mientras que el Grupo de Fotoquímica de la SPQ celebró en el mismo año el 6º Encuentro Nacional de Fotoquímica en Lisboa. Estas Jornadas constituyen por tanto el **VI Congreso de Fotoquímica de la RSEQ** y el **7º Encuentro Nacional de Fotoquímica de la SPQ**.

El comité organizador ha decidido dedicar estas Jornadas a la memoria del que fue uno de los principales promotores de la formación del Grupo Especializado de Fotoquímica de la RSEQ y primer presidente del mismo, **Dr. Juan Manuel de la Figuera Aceval**, fallecido recientemente de forma prematura. En una de las sesiones de las Jornadas se rendirá homenaje a su memoria.

Los resúmenes que se presentan en este libro son una buena muestra del alto nivel alcanzado por la investigación fotoquímica en España y Portugal. El elevado número de comunicaciones (130) y la diversidad de temas presentados muestra la vitalidad y el progresivo interés en las ciencias relacionadas con la luz, desde los campos tradicionales de la Fotofísica, la Fotoquímica y la Fotobiología, a los nuevos campos interdisciplinarios de las Ciencias de Materiales o del Medio Ambiente. El alto número de participantes en estas Jornadas (188), procedentes principalmente de España y Portugal, pero también con asistentes de Alemania, Argentina, Chile, Italia, Francia y Marruecos, así como el elevado número de autores procedentes de varios países, es buena prueba del creciente desarrollo de la Fotoquímica en Portugal y España y de su beneficiosa internacionalización.

El comité organizador se complace en dar la bienvenida a todos los participantes a estas Jornadas y les desea una provechosa estancia en Santiago de Compostela, a la vez que agradece sus valiosas aportaciones al programa científico de estas Jornadas. Nuestro agradecimiento asimismo a cuantas personas, entidades y empresas han colaborado en la organización de estas Jornadas.



## PRÓLOGO

Neste livro recolhem-se os resumos das conferências e comunicações que serão apresentadas nas **I Jornadas Ibéricas de Fotoquímica** (Santiago de Compostela, 18–20 de Setembro de 2003). Estas Jornadas são organizadas pelos **Grupos de Fotoquímica** da **Real Sociedad Española de Química** (RSEQ) e a **Sociedade Portuguesa de Química** (SPQ), e a **Universidade de Santiago de Compostela**. O objectivo destas Jornadas é promover um fórum que facilite o contacto entre investigadores e permita discutir os grandes avanços ocorridos nos últimos anos na Fotoquímica.

Com esta reunião científica continua-se a tradicional série de reuniões bianuais que os Grupos de Fotoquímica da RSEQ e da SPQ realizam há vários anos. As Direcções de ambos os Grupos decidiram organizar simultaneamente os seus congressos nesta ocasião de modo a favorecer o conhecimento e a colaboração entre os fotoquímicos espanhóis e portugueses. No ano 2001, o Grupo Especializado de Fotoquímica da RSEQ realizou o seu V Congresso de Fotoquímica em Torremolinos enquanto que o Grupo de Fotoquímica da SPQ realizou o 6º Encontro Nacional de Fotoquímica em Lisboa. Estas Jornadas constituem então o **VI Congresso de Fotoquímica da RSEQ** e o **7º Encontro Nacional de Fotoquímica da SPQ**.

A comissão organizadora decidiu dedicar estas Jornadas à memória daquele que foi um dos principais promotores da formação do Grupo Especializado de Fotoquímica da RSEQ e, também, o seu primeiro presidente, **Dr. Juan Manuel de la Figuera Aceval**, falecido recentemente de maneira prematura. Numa das sessões das Jornadas será prestada homenagem à sua memória.

Os resumos que se apresentam neste livro são uma boa mostra do alto nível atingido pela investigação Fotoquímica em Espanha e Portugal. O elevado número de comunicações (130) e a diversidade de temas apresentados mostram a vitalidade e o progressivo interesse nas ciências relacionados com a luz, desde os campos tradicionais da Fotofísica, Fotoquímica, e a Fotobiologia, aos novos campos interdisciplinares das Ciências de Materiais e do Meio Ambiente. O elevado número de participantes neste Jornadas (188), procedentes principalmente de Espanha e Portugal, mas também da Alemanha, Argentina, Chile, Itália, França e Marrocos, assim como o grande número de autores procedentes de vários países, constitui uma boa prova do crescente desenvolvimento da Fotoquímica em Portugal e Espanha e das sua grande internacionalização.

A comissão organizadora tem a honra de dar as boas vindas a todos os participantes nestas Jornadas e desejar-lhes uma proveitosa estada em Santiago de Compostela, agradecendo também as suas valiosas contribuições para o programa científico destas Jornadas. O nosso agradecimento estende-se ainda a todas as pessoas, entidades e empresas que colaboraram na organização destas Jornadas.



## PROGRAMA

---

**Jueves 18 de septiembre de 2003 – *Quinta-feira* 18 de Setembro de 2003**

---

- 16:00 – 16:20 **Inauguración – *Sessão de abertura***
- 16:20 – 17:10 **PL-1.** A. L. Dobryakov, J. L. Pérez Lustres, S. A. Kovalenko, T. A. Senyushkina and **N. P. Ernsting**  
Femtosecond transient absorption spectroscopy: New techniques and photochemical applications
- 17:10 – 18:00 **PL-2. Santi Nonell**  
Fotosensibilización en procesos de interés biológico
- 18:00 – 18:15 Pausa – *Intervalo*
- 18:15 – 19:00 **Sesión de carteles 1 – *Sessão de posters 1***
- 19:00 – 19:50 **PL-3. Maria da Graça Miguel**  
New light on DNA compaction
- 19:50 – 20:10 **O-1. Fernando Pina**, Vincenzo Balzani and Fritz Vögtle  
Photophysical studies in dendrimers
- 20:10 – 20:30 **O-2.** Mercedes Alvaro, **Esther Carbonell** y Hermenegildo García  
Actividad fotocatalítica del 2,4,6-trifeniltiapiirilium encapsulado en zeolitas
- 21:00 Recepción de bienvenida – *Recepção de boas-vindas*

---

**Viernes 19 de septiembre de 2003 – Sexta-feira 19 de Setembro de 2003**

---

- 9:00 – 9:50 **PL-4. Claus A. M. Seidel**  
Analysis of molecular structure and dynamics by multiparameter single-molecule fluorescence spectroscopy
- 9:50 – 10:10 **O-3. Javier Catalán**  
Sobre la inversión de los estados electrónicos excitados 1Bu y 2Ag en los sistemas poliénicos (modelo de Hudson & Kohler)
- 10:10 – 10:30 **O-4. Unai Sancho Rey, Luis Manuel Frutos, Raúl Palmeiro, Obis Castaño y Manuela Merchán**  
Fotoquímica y Termoquímica computacional del "ciclo-octatetraeno": un modelo de reactividad química en hidrocarburos conjugados
- 10:30 – 10:45 Pausa – *Intervalo*
- 10:45 – 11:30 **Sesión de carteles 2 – Sessão de posters 2**
- 11:30 – 12:20 **PL-5. António L. Maçanita**  
Proton and electron transfer of anthocyanins in their ground and excited states
- 12:20 – 12:40 **O-5. Raquel E. Galian, Julia Pérez-Prieto, Miguel Angel Miranda y Francisco Boscá**  
Estudio de la fotorreacción entre el 2-benzotiofeno y el fenol o indol
- 12:40 – 13:00 **O-6. Pedro J. Campos, Hermenegildo García, María Ortega y Miguel A. Rodríguez**  
Estudio de la selectividad y mecanismo del acoplamiento fotorreductivo de iminas
- 13:00 – 15:00 Comida – *Almoço*

---

**Viernes 19 de septiembre de 2003 – Sexta-feira 19 de Setembro de 2003**

---

**Sesión dedicada a Juan Manuel Figuera**  
**Sessão dedicada a Juan Manuel Figuera**

- 15:00 – 15:20 Homenaje – *Homenagem*
- 15:20 – 16:10 **PL-6. Margarita Martín**  
Fotoquímica de la ablación láser
- 16:10 – 16:30 **O-7. M. Alvarez, F. Amat-Guerri, A. Costela, I. García-Moreno, C. Gómez, Marta Liras y R. Sastre**  
Nuevos lasers poliméricos de estado solido, eficientes y altamente estables, basados en complejos dipirrometeno.BF<sub>2</sub> modificados
- 16:30 – 17:00 Pausa – *Intervalo*
- 17:00 – 17:50 **PL-7. Bernard Valeur and Isabelle Leray**  
Calixarene-based fluorescent molecular sensors for cation recognition
- 17:50 – 18:10 **O-8. Úrsula Balduzzi, José Luis Bourdelande, Raúl Herance y Jordi Marquet**  
Limpieza de chapapote adherido a superficies de piedras y rocas: agua oxigenada, metales y luz
- 18:10 – 18:30 **O-9. Cláudia Gomes da Silva and Joaquim Luís Faria**  
Biphasic photocatalysts for color bleaching in waste waters
- 18:30 – 21:00 Visita a Santiago

---

**Sábado 20 de septiembre de 2003 – Sábado 20 de Setembro de 2003**

---

- 9:00 – 9:50 **PL-8. Axel G. Griesbeck**, Peter Cygon, and Samir Bondock  
Isotope effects in triplet photocycloadditions: *a terra incognita*
- 9:50 – 10:10 **O-10. Diego Armesto**, Maria J. Ortiz, Antonia R. Agarrabeitia y **Mar Martín-Fontecha**  
Reactividad fotoquímica de compuestos carbonílicos  $\beta,\gamma$ -insaturados via aniones-radicales
- 10:10 – 10:30 **O-11. Daniel Collado**, Rafael Suau y Ezequiel Pérez-Inestrosa  
Mecanismos y regioselectividad de las fotohidroxilaciones en sistemas aceptor-dador basados en aceptores *N*-óxidos de isoquinolina
- 10:30 – 10:50 **O-12. Susana Encinas**, Noureddine Belmadoui, Maria J. Climent y Miguel A. Miranda  
Interaccion del estado excitado triplete de derivados de benzofenona con timidina: transferencia de energía y transferencia electrónica frente a Paterno-Buchi
- 10:50 – 11:20 Pausa – *Intervalo*
- 11:20 – 12:10 **PL-9. Mário N. Berberan-Santos**  
Photophysics and applications of the external heavy atom effect
- 12:10 – 13:00 **Reunión del grupo de Fotoquímica de la RSEQ**  
***Reunião do Grupo de Fotoquímica da SPQ***
- 13:00 – 15:00 Comida – *Almoço*

---

**Sábado 20 de septiembre de 2003 – Sábado 20 de Setembro de 2003**

---

- 15:00 – 15:50 **PL-10. Manuela Merchán**  
Fotobiología Teórica: Estructura electrónica, Fotofísica y Fotoquímica de biomoléculas
- 15:50 – 16:40 **PL-11. A. Jorge Parola**  
Fluorescent polyamine chemosensors
- 16:40 – 16:55 Pausa – *Intervalo*
- 16:55 – 17:40 **Sesión de carteles 3 – Sessão de posters 3**
- 17:40 – 18:30 **PL-12. Jordi Marquet**  
Fuerza conductora termodinámica versus barrera cinética intrínseca en el control de la reactividad química. Activación de reacciones prohibidas de fotofragmentación reductiva
- 18:30 – 18:50 **O-13. Luís F. Vieira Ferreira**, Margarida R. Vieira Ferreira, José P. Da Silva, Isabel Ferreira Machado, Anabela S. Oliveira and José V. Prata  
Laser-induced luminescence of benzophenone included into *o*-propylated *p*-*tert*-butylcalix[4]arenes. a diffuse reflectance study
- 18:50 – 19:10 **O-14. J. Angel Organero** and A. Douhal  
Ultrafast photoinduced twisting motion in nanocavities
- 19:10 – 19:30 **O-15. Loreto Villegas** y M. V. Encinas  
Estudios fotofísicos y fotoquímicos de colorantes fenoxacínicos
- 19:30 – 19:35 Clausura – *Encerramento*
- 21:00 Cena de clausura – *Jantar de encerramento*



**ÍNDICE DE CONFERENCIAS Y COMUNICACIONES**  
**ÍNDICE DE CONFERÊNCIAS E COMUNICAÇÕES**

**CONFERENCIAS PLENARIAS**  
**CONFERÊNCIAS PLENÁRIAS**

	Pág.
<b>PL-1</b> FEMTOSECOND TRANSIENT ABSORPTION SPECTROSCOPY: NEW TECHNIQUES AND PHOTOCHEMICAL APPLICATIONS A. L. Dobryakov, J. L. Pérez Lustres, S. A. Kovalenko, T. A. Senyushkina and <u>N. P. Ernsting</u>	3
<b>PL-2</b> FOTOSENSIBILIZACIÓN EN PROCESOS DE INTERÉS BIOLÓGICO <u>Santi Nonell</u>	4
<b>PL-3</b> NEW LIGHT IN DNA COMPACTION <u>Maria da Graça Miguel</u>	5
<b>PL-4</b> ANALYSIS OF MOLECULAR STRUCTURE AND DYNAMICS BY MULTIPARAMETER FLUORESCENCE SPECTROSCOPY <u>Claus A. M. Seidel</u>	6
<b>PL-5</b> PROTON AND ELECTRON TRANSFER OF ANTHOCYANINS IN THEIR GROUND AND EXCITED STATES <u>António L. Maçanita</u>	7
<b>PL-6</b> FOTOQUÍMICA DE LA ABLACIÓN LÁSER <u>Margarita Martín</u>	8
<b>PL-7</b> CALIXARENE-BASED FLUORESCENT MOLECULAR SENSORS FOR CATION RECOGNITION <u>Bernard Valeur</u> and Isabelle Leray	9
<b>PL-8</b> ISOTOPE EFFECTS IN TRIPLET PHOTOCYCLOADDITIONS: <i>A TERRA INCOGNITA</i> <u>Axel G. Griesbeck</u> , Peter Cygon, and Samir Bondock	10

	Pág.
<b>PL-9</b> PHOTOPHYSICS AND APPLICATIONS OF THE EXTERNAL HEAVY ATOM EFFECT <u>Mário N. Berberan-Santos</u>	11
<b>PL-10</b> FOTOBIOLOGÍA TEÓRICA: ESTRUCTURA ELECTRÓNICA, FOTOFÍSICA Y FOTOQUÍMICA DE BIOMOLÉCULAS <u>Manuela Merchán</u>	12
<b>PL-11</b> FLUORESCENT POLYAMINE CHEMOSENSORS <u>A. Jorge Parola</u>	13
<b>PL-12</b> FUERZA CONDUCTORA TERMODINAMICA VERSUS BARRERA CINETICA INTRINSECA EN EL CONTROL DE LA REACTIVIDAD QUIMICA. ACTIVACION DE REACCIONES PROHIBIDAS DE FOTOFRAGMENTACION REDUCTIVA. <u>Jordi Marquet</u>	14

## COMUNICACIONES ORALES

### *COMUNICAÇÕES ORAIS*

<b>O-1</b> PHOTOPHYSICAL STUDIES IN DENDRIMERS <u>Fernando Pina</u> , Vincenzo Balzani, Fritz Vögtle	17
<b>O-2</b> ACTIVIDAD FOTOCATALÍTICA DEL 2,4,6-TRIFENILTIAPIRILUM ENCAPSULADO EN ZEOLITAS Mercedes Alvaro, <u>Esther Carbonell</u> y Hermenegildo García	18
<b>O-3</b> SOBRE LA INVERSIÓN DE LOS ESTADOS ELECTRÓNICOS EXCITADOS 1Bu Y 2Ag EN LOS SISTEMAS POLIÉNICOS (MODELO DE HUDSON & KOHLER) <u>Javier Catalán</u>	19
<b>O-4</b> FOTOQUÍMICA Y TERMOQUÍMICA COMPUTACIONAL DEL “CICLO- OCTATETRAENO”: UN MODELO DE REACTIVIDAD QUÍMICA EN HIDROCARBUROS CONJUGADOS Unai Sancho Rey, Luis Manuel Frutos, Raúl Palmeiro, <u>Obis Castaño</u> , y Manuela Merchán	20

	Pág.
<b>O-5</b> ESTUDIO DE LA FOTORREACCIÓN ENTRE EL 2-BENZOILTIOFENO Y EL FENOL O INDOL <u>Raquel E. Galian</u> , Julia Pérez-Prieto, Miguel Angel Miranda, Francisco Boscá	21
<b>O-6</b> ESTUDIO DE LA SELECTIVIDAD Y MECANISMO DEL ACOPLAMIENTO FOTORREDUCTIVO DE IMINAS Pedro J. Campos, Hermenegildo García, <u>María Ortega</u> y Miguel A. Rodríguez	22
<b>O-7</b> NUEVOS LASERES POLIMERICOS DE ESTADO SOLIDO, EFICIENTES Y ALTAMENTE ESTABLES, BASADOS EN COMPLEJOS DIPIRROMETENO.BF <sub>2</sub> MODIFICADOS M. Alvarez, F. Amat-Guerri, A. Costela, I. García-Moreno, C. Gómez, <u>M. Liras</u> y R. Sastre	23
<b>O-8</b> LIMPIEZA DE CHAPAPOTE ADHERIDO A SUPERFICIES DE PIEDRAS Y ROCAS: AGUA OXIGENADA, METALES Y LUZ Úrsula Balduzzi, <u>José Luis Bourdelande</u> , Raúl Herance y Jordi Marquet	24
<b>O-9</b> BIPHASIC PHOTOCATALYSTS FOR COLOR BLEACHING IN WASTE WATERS <u>Cláudia Gomes da Silva</u> , Joaquim Luís Faria	25
<b>O-10</b> REACTIVIDAD FOTOQUÍMICA DE COMPUESTOS CARBONÍlicos $\beta,\gamma$ -INSATURADOS via ANIONES-RADICALES Diego Armesto, Maria J. Ortiz, Antonia R. Agarrabeitia y <u>Mar Martín-Fontecha</u>	26
<b>O-11</b> MECANISMOS Y REGIOSELECTIVIDAD DE LAS FOTOHIDROXILACIONES EN SISTEMAS ACEPTOR-DADOR BASADOS EN ACEPTORES N-ÓXIDOS DE ISOQUINOLINA <u>Daniel Collado</u> , Rafael Suau y Ezequiel Pérez-Inestrosa	27
<b>O-12</b> INTERACCION DEL ESTADO EXCITADO TRIPLETE DE DERIVADOS DE BENZOFENONA CON TIMIDINA: TRANSFERENCIA DE ENERGIA Y TRANSFERENCIA ELECTRÓNICA FRENTE A PATERNO-BUCHI <u>Susana Encinas</u> , Nouredine Belmadoui, Maria J. Climent y Miguel A. Miranda	28
<b>O-13</b> LASER-INDUCED LUMINESCENCE OF BENZOPHENONE INCLUDED INTO O-PROPYLATED P-TERT-BUTYLCALIX[4]ARENES. A DIFFUSE REFLECTANCE STUDY <u>Luís F. Vieira Ferreira</u> , Margarida R. Vieira Ferreira, José P. Da Silva, Isabel Ferreira Machado, Anabela S. Oliveira, José V. Prata	29

	Pág.
<b>O-14</b> ULTRAFAST PHOTOINDUCED TWISTING MOTION IN NANOCAVITIES <u>J. Angel Organero</u> , A. Douhal	30
<b>O-15</b> ESTUDIOS FOTOFÍSICOS Y FOTOQUÍMICOS DE COLORANTES FENOXACÍNICOS <u>L. Villegas</u> , M.V. Encinas	31

## COMUNICACIONES EN CARTEL

### *COMUNICAÇÕES EM PAINEL*

<b>C-1</b> MELANOMA CUTÁNEO Y LA LUZ. ESTUDIO PRELIMINAR <u>Manuel J. Cruces</u> , Ángeles Flórez, Elena Rosón, Ignacio García-Doval, M <sup>a</sup> Teresa Abalde, Carlos Feal, Carlos de la Torre, Alberto Conde	35
<b>C-2</b> FOTOGENOTOXICIDAD DE ALGUNOS PRODUCTOS NATURALES: ACEITES ESENCIALES <u>F. Bakkali</u> , D. Averbeck, S. Averbeck y M. Idaomar	36
<b>C-3</b> FOTOFÍSICA DE DERIVADOS DEL COLORANTE DE LASEO PM567 EN DISOLUCIÓN <u>Jorge Bañuelos Prieto</u> , Fernando López Arbeloa, Iñigo López Arbeloa	37
<b>C-4</b> ANISOTROPIA CON LUZ POLARIZADA DE RODAMINA 6G EN PELÍCULAS DELGADAS DE LAPONITA <u>Virginia Martínez Martínez</u> , Fernando López Arbeloa y Teresa Arbeloa López	38
<b>C-5</b> OBTENCIÓN DE NUEVOS MATERIALES HÍBRIDOS EFICIENTES Y FOTOESTABLES UTILIZABLES COMO LÁSERES DE COLORANTE EN ESTADO SÓLIDO Olga García, Angel Costela, Inmaculada García-Moreno, <u>Roberto Sastre</u>	39
<b>C-6</b> SÍNTESIS Y ESTUDIO FOTOFÍSICO DE NUEVAS SONDAS FLUORESCENTES PARA EL SEGUIMIENTO DE PROCESOS DINÁMICOS EN POLÍMEROS María del Mar Villavieja, Paula Bosch, <u>Teresa Corrales</u>	40

	Pág.
<b>C-7</b> ESTUDIO DE LUMINISCENCIA TERMO Y FOTO INDUCIDA EN FILMES DE GELATINA Y SU BIODEGRADACIÓN C.Abrusci, A.Martín-González, F.Catalina, T.Corrales, <u>P.Bosch</u> , A.Del Amo	41
<b>C-8</b> PHOTOCHEMICAL EFFECTS IN THE UV LASER ABLATION OF DOPED POLYMERS <u>Esther Rebollar</u> , Mohamed Oujja, Marta Castillejo, Savas Georgiou	42
<b>C-9</b> ESPECTROMETRÍA DE MASAS DE TIEMPO DE VUELO APLICADA AL ESTUDIO DE LA FOTOQUÍMICA INDUCIDA EN LA INTERACCIÓN DE PIGMENTOS INORGÁNICOS DE Cu Y Pb CON RADIACIÓN LÁSER Ricardo Torres La Porte , <u>María Jadraque Jiménez</u> y Margarita Martín Muñoz	43
<b>C-10</b> KINETIC AND THEORETICAL STUDY OF SiH <sub>2</sub> WITH H <sub>2</sub> O AND D <sub>2</sub> O <u>R. Becerra</u> , J.P. Cannady and R. Walsh	44
<b>C-11</b> COMBINED EFFECT OF MULTIPLE LIGHT SCATTERING AND RADIATIVE TRANSPORT ON FLUORESCENCE EMISSION <u>Sandrina P. Barbosa</u> , Aleksandre Fedorov, Eduardo N. Pereira, José M.G. Martinho, and Mário N. Berberan-Santos	45
<b>C-12</b> APPLICATION OF FRET TO THE STUDY OF PROTEIN SELECTIVITY FOR LIPIDS. AN ANNULAR MODEL FOR PROTEIN-LIPID INTERACTIONS Fábio Fernandes, <u>Luís M. S. Loura</u> , Rob Koehorst, Ruud Spruijt, Marcus Hemminga and Manuel Prieto	46
<b>C-13</b> A FLUORESCENCE APPROACH TO THE MECHANISM OF NYSTATATIN AGGREGATE FORMATION IN MEMBRANES Liana Silva, Ana Coutinho, Alexander Fedorov and <u>Manuel Prieto</u>	47
<b>C-14</b> SURFACE PHOTOCHEMISTRY OF PESTICIDES. TRIADIMEFON AND TRIADIMENOL ON CELLULOSE AND β-CYCLODEXTRIN <u>J.P. Da Silva</u> , L.F. Vieira Ferreira and A.S. Oliveira	48
<b>C-15</b> SURFACE PHOTOCHEMISTRY STUDY OF PYRENE ADSORBED ON C- <i>TERT</i> -BUTILCALIXARENES <u>T.J.F.Branco</u> , L.F. Vieira Ferreira, A.S.Oliveira, and J.P.Da Silva	49

	Pág.
<b>C-16</b> PHOTODEGRADATION STUDY OF PYRENE ADSORBED ONTO MICROCRYSTALLINE CELLULOSE, $\beta$ -CYCLODEXTRIN AND SILICA SURFACES <u>Anabela S. Oliveira</u> , Luís F. Vieira Ferreira, José P. Da Silva, Josino C. Moreira	50
<b>C-17</b> DIFFUSE REFLECTANCE STUDIES OF THIOKETONES INCLUDED INTO <i>C-TERT</i> -BUTYLCALIX[8]ARENE <u>I. Ferreira Machado</u> , L.F. Vieira Ferreira, A. S. Oliveira and M. Sikorski	51
<b>C-18</b> EFFECT OF SURFACTANT ON THE AGGREGATION OF ASSOCIATIVE POLYACRYLAMIDES: A STUDY BY FLUORESCENCE <u>Paula Relógio</u> , J. P. S. Farinha e J. M. G. Martinho	52
<b>C-19</b> COIL-GLOBULE TRANSITION OF PYRENE LABELLED POLY(DIMETHYL ACRYLAMIDE) IN METHANOL <u>Susana Piçarra</u> , Paula Relógio, Carlos A. M. Afonso, J. M. G. Martinho, J. P. S. Farinha	53
<b>C-20</b> EXCIMER FLUORESCENCE IN 4-METHYLANISOLE <u>Teresa C. Silva</u> , José M.G. Martinho, and Mário N. Berberan-Santos	54
<b>C-21</b> PHTHALOCYANINE/CYTOCHROME C COMPLEXES IN NONIONIC MICELLES <u>César A.T. Laia</u> , Sílvia M.B. Costa	55
<b>C-22</b> PHOTOINDUCED ELECTRON TRANSFER IN MONOLAYERS AT THE GAS-WATER INTERFACE <u>Alvaro Gil</u> , Isabel Sáñez, Arturo Suárez, Dietmar Möbius	56
<b>C-23</b> PHOTOPHYSICAL STUDIES ON A DONOR-BRIDGE-ACCEPTOR DYAD AND A TETRAD. PROOF OF CONFORMATIONAL CHANGES UPON ELECTRON TRANSFER <u>Victor Martínez-Junza</u> , Silvia E. Braslavsky, Michael N. Paddon-Row	57
<b>C-24</b> WASTEWATERS TREATMENT BY SOLAR PHOTOCATALYSIS: AN OVERVIEW <u>M. I. Maldonado Rubio</u> , S. Malato Rodríguez, Julián Blanco Gálvez, Diego Alarcón Padilla y Wolfgang Gernjak	58

	Pág.
<b>C-25</b> FOTOSENSIBILIZACIÓN DE QUERATINOCITOS EN CULTIVO POR Zn(II)- FTALOCIANINA <u>Sergio Galáz</u> , Rocío Arranz, María Pacheco, Santiago Rello, Vanessa Moreno, Angelo Gámez, Javier Cristóbal, Virginia Fernández, Juan Carlos Stockert, Magdalena Cañete, Ángeles Villanueva y Ángeles Juarranz	59
<b>C-26</b> EFECTOS FOTODINÁMICOS INDUCIDOS POR EL DERIVADO PORFIRÍNICO CF3 EN CÉLULAS TUMORALES HUMANAS <u>María Pacheco</u> , Santiago Rello, Ángeles Villanueva, Sergio Galaz, Alfonso Blázquez, Edgardo Durantini, Viviana Rivarola, Ángeles Juarranz, Magdalena Cañete y Juan Carlos Stockert	60
<b>C-27</b> CARACTERIZACIÓN DE LOS MECANISMOS DE MUERTE CELULAR INDUCIDOS POR TERAPIA FOTODINÁMICA MEDIANTE MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO <u>Santiago Rello</u> , Sergio Galaz, María Pacheco, Angelo Gámez, Vanessa Moreno, Javier Cristóbal, Magdalena Cañete, Ángeles Juarranz, Juan Carlos Stockert y Ángeles Villanueva	61
<b>C-28</b> FOTOINACTIVACIÓN DE CÉLULAS TUMORALES HUMANAS (A-549) POR EL DERIVADO PORFICÉNICO TPPo-Pd <u>Cristina Ortega</u> , Anna Gavaldá, Javier Cristobal, Angeles Juarranz, Santi Nonell, Jordi Teixidó, Jose I. Borrell, Angeles Villanueva, Juan Carlos Stockert y Magdalena Cañete	62
<b>C-29</b> NUEVAS REACCIONES FOTOQUÍMICAS DE COMPUESTOS CARBO- NÍLICOS $\beta,\gamma$ -INSATURADOS Diego Armesto, Maria J. Ortiz, Antonia R. Agarrabeitia y <u>Noureddin El Boulifi</u>	63
<b>C-30</b> PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF POLYMER-SUPPORTED Ru(II) SENSITIZERS FOR SINGLET OXYGEN PHOTOGENERATION <u>Diana E. Wetzler</u> , Oscar Seco-Calvo, David García-Fresnadillo, Guillermo Orellana	64
<b>C-31</b> SINGLET OXYGEN PHOTOGENERATION BY POLYMER-BOUND Ru(II) SENSITISERS FOR WATER DISINFECTION M. Emilia Jiménez Hernández, Fabiola Méndez Arriaga, <u>David García Fresnadillo</u> and Guillermo Orellana	65

	Pág.
<b>C-32</b> ANALYSIS OF ANTBIOTICS USING MOLECULARLY IMPRINTED POLYMERS AND FLUORESCENT TAGS <u>Guillermo Orellana</u> , Santiago Aparicio, José Molina, María Cruz Moreno-Bondi, Elena Benito and Maria Kempe	66
<b>C-33</b> UNA APROXIMACIÓN TEÓRICA PARA LOS PROCESOS DE TRANSFERENCIA DE ENERGÍA TRIPLETE-TRIPLETE, EN TÉRMINOS DE SUPERFICIES DE ENERGÍA POTENCIAL PRECISAS: EL CICLOOCTATETRAENO, UN CASO EXTREMO DE NO-VERTICALIDAD <u>Luis Manuel Frutos</u> , Obis Castaño, José Luis Andrés, Manuela Merchán, A. Ulises Acuña	67
<b>C-34</b> INTERCONVERSIÓN FOTOQUÍMICA ULTRA-RÁPIDA EN EL BARRELENO <u>Unai Sancho Rey</u> , Luis Manuel Frutos, Obis Castaño	68
<b>C-35</b> FEMTOCHEMISTRY OF NANOSTRUCTURES A. Douhal, <u>M. A. Carranza</u> , M. Sanz, L. Tormo and J. A. Organero	69
<b>C-36</b> EFECTOS HIDROFÓBICOS DE LAS NANOCAVIDADES QUÍMICAS Y BIOLÓGICAS EN LA DINÁMICA DE UN ANÁLOGO DE ANESTÉSICO A. Douhal y <u>L. Tormo</u>	70
<b>C-37</b> GLOBAL COMPARTMENTAL ANALYSIS OF FLUORESCENCE DECAY SURFACE FROM 2',7'-DIFLUOROFLUORESCIN: NEUTRAL, MONO- ANION AND DIANION SPECIES <u>Angel Orte</u> , Luis Crovetto, Eva M. Talavera y Jose M. Álvarez-Pez	71
<b>C-38</b> GLOBAL COMPARTMENTAL ANALYSIS OF THE EXCITED-STATE REACTION BETWEEN FLUORESCIN AND (±)-N-ACETYL ASPARTIC ACID <u>Luis Crovetto</u> , Angel Orte, Eva M. Talavera, Jose M. Álvarez-Pez	72
<b>C-39</b> ESTUDIO DE LA LOCALIZACIÓN DEL TRIFLUSAL EN MICELAS CATIONICAS DE BROMURO DE CETILTRIMETILAMONIO (CTAB) <u>Mónica Ferrit</u> , Fernando Martínez, Carmen del Valle, María López, Rocío Luque	73
<b>C-40</b> APPLYCATION OF GLOBAL COMPARTMENTAL ANALYSIS TO FLUORESCIN EXCITED-STATE PROTON TRANSFER REACTION Luis Crovetto, Angel Orte, Jose M. Álvarez-Pez, <u>Eva M. Talavera</u>	74

	Pág.
<b>C-41</b> GLOBAL COMPARTMENTAL ANALYSIS OF FLUORESCENCE DECAY SURFACES FROM 2',7'-DIFLUOROFLUORESCEIN IN EXTREME ACIDIC AQUEOS MEDIA A. Orte, L. Crovetto, N. Boens, A. L. Maçanita, E. M. Talavera, <u>J. M. Álvarez-Pez</u>	175
<b>C-42</b> ESTUDIO FLUORIMÉTRICO DE LA DESDIAZOACIÓN DEL ION <i>p</i> -HIDROXIBENCENODIAZONIO EN PRESENCIA DE CARBOXI-FLUORESCEINA <u>Bartolomé Quintero</u> , M <sup>a</sup> Carmen Cabeza, M <sup>a</sup> Isabel Martínez, M <sup>a</sup> Pilar Gutiérrez, Pedro J. Martínez	76
<b>C-43</b> ASPECTOS MECANÍSTICOS Y ESTUDIO COMPUTACIONAL DE LA FOTOTRANSPOSICIÓN DE N-CICLOPROPILIMINAS Pedro J. Campos, Miguel A. Rodríguez, Diego Sampedro y <u>Alberto Soldevilla</u>	77
<b>C-44</b> REACTIVIDAD FOTOQUÍMICA ANÓMALA DE IMINOCARBENOS DE FISCHER EN PRESENCIA DE ALQUINOS Pedro J. Campos, Miguel A. Rodríguez, Diego Sampedro, Míriam Caro, <u>Susana López-Sola</u>	78
<b>C-45</b> DEGRADACIÓN FOTOCATALÍTICA DEL FENOL CON CATALIZADORES DE ZnO Y TiO <sub>2</sub> DOPADOS CON Pd, Cu Y Fe <u>Javier Araña</u> , C. Garriga i Cabo, José M. Doña Rodríguez y Jesús Pérez Peña	79
<b>C-46</b> DEGRADACIÓN DEL ÁCIDO GÁLICO MEDIANTE PROCEDIMIENTOS FOTOCATALÍTICOS. Oscar González Díaz, Erick Tello, <u>Cristina Garriga i Cabo</u> y José Herrera Melián	80
<b>C-47</b> FOTOQUÍMICA DE <i>N</i> -ALCOXI (ISO)QUINOLINIOS: NUEVA REACTIVIDAD DERIVADA DE PROCESOS INICIADOS POR TRANSFERENCIA ELECTRÓNICA <u>Rafael Suau</u> , Daniel Collado y Ezequiel Pérez-Inestrosa	81
<b>C-48</b> TRANSFERENCIA ELECTRÓNICA FOTOINDUCIDA DE ALQUINOS A FTALIMIDAS <u>Rafael García-Segura</u> , Rafael Suau, Cristóbal Sánchez Sánchez y Ezequiel Pérez Inestrosa	82
<b>C-49</b> ESTUDIOS SOBRE LA EMISIÓN DE FLUORESCENCIA EN CICLOFANO QUE INCORPORA UNA UNIDAD DE BENZOFENONA <u>Ezequiel Pérez-Inestrosa</u> , Yolanda Vida y Rafael Suau	83

	Pág.
<b>C-50</b> RESEARCH OF ANTIOXIDANT CAPACITY OF POLYCYCLIC AROMATIC. PROTECTION OF C- PHYCOCYANINE <u>Eduardo Pino</u> , Carola Henriquez and Eduardo Lissi	84
<b>C-51</b> EFFECT OF PHENOLS ON THE PHOTOPOLYMERIZATION OF ACRYLAMIDE IN AQUEOUS SOLUTION <u>A. Valdebenito</u> , A.M. Rufs, M.V. Encinas	85
<b>C-52</b> ESTUDIO FOTOFÍSICO Y FOTOQUÍMICO DE COMPUESTOS PIRIDOXÍNICOS C.Bueno, <u>M.V. Encinas</u>	86
<b>C-53</b> CATIONIC EXCIPLEXES OF BETACARBOLINES: MECHANISM OF FORMATION A. Sánchez, M. Balón, M. A. Muñoz and <u>C. Carmona</u>	87
<b>C-54</b> ON THE NATURE OF THE BETACARBOLINE “CATION-LIKE” EXCIPLEXES <u>A. Sánchez</u> , C. Carmona, M. A. Muñoz and M. Balón	88
<b>C-55</b> FOTOQUÍMICA Y FOTOBIOLOGÍA DE OFLOXACINO <u>Georgina Sánchez P.</u> , Ernesto Fernández B., Patricio González S.	89
<b>C-56</b> EFECTO DE LA DOSIS DE RUV EN LA ACTIVIDAD ANTIBACTERIANA DE QUINOLONAS <i>IN VITRO</i> <u>Ernesto Fernández B.</u> , Fernando del Alcázar C., Georgina Sánchez P. y Emma Navarrete B.	90
<b>C-57</b> ESTUDIO DE LA FLUORESCENCIA DE POLI-2,7-FLUORENO FENILIDENOS EN PRESENCIA DE METALES PESADOS <u>Elena Rico</u> , Marta Llobet, C. Reyes Mateo y Ricardo Mallavia	91
<b>C-58</b> BIOSENSOR FLUOROMETRICO PARA RADICALES SUPEROXIDO <u>Isabel Pastor</u> , Elena Rico, Vicente Micol, Ricardo Mallavia y C. Reyes Mateo	92
<b>C-59</b> DESARROLLO DE UN SENSOR DE ÓXIDO NITRICO BASADO EN LA ENCAPSULACION DE UN INDICADOR FLUORESCENTE EN UNA MATRIZ SOL-GEL <u>Rocío Esquembre</u> , Isabel Pastor, Ricardo Mallavia y C. Reyes Mateo	93

	Pág.
<b>C-60</b> QUÍMICA VERDE: CINÉTICA Y MECANISMO DE LA FOTO- DEGRADACIÓN SENSIBILIZADA DE PESTICIDAS N-HETERO- AROMÁTICOS HIDROXILADOS <u>Adriana M. Pajares</u> , Francisco Amat-Guerri, y Norman A. García	94
<b>C-61</b> FOTOREACÇÃO DE EPÓXIDOS ALIFÁTICOS SUBSTITUIDOS E ATRIBUIÇÃO DO ESTADO REATIVO M. Emília Azenha, Maria José S. M. Moreno, <u>Rui M. D. Nunes</u> , Rui de Carvalho, H. D. Burrows, e S. J. Formosinho	95
<b>C-62</b> PHOTOPHYSICAL AND SPECTROSCOPIC STUDIES OF INDIGO DERIVATIVES IN ITS LEUCO AND KETO FORMS <u>J. Seixas de Melo</u> , A. P. Moura and M. J. Melo	96
<b>C-63</b> PHOTOPHYSICAL STUDY OF TRIS (8-HYDROXYQUINOLINE) ALUMINIUM(III) IN BENZENE SOLUTION <u>Mariana Fernandes</u> , H. D. Burrows, J. Seixas de Melo, J. Pina, A. P. Monkman, Suppiah Navaratnam	97
<b>C-64</b> RU(BPY) <sub>3</sub> <sup>2+</sup> AS A SENSITIZER FOR THE PHOTODEGRADATION OF 2,4,6- TRICHLOROPHENOL <u>M. I. Silva</u> , H. D. Burrows and S. J. Formosinho	98
<b>C-65</b> DEGRADAÇÃO FOTOCATALÍTICA DE HERBICIDAS TIPO 1,3,5-TRIAZINAS <u>R. Coimbra</u> , M. I. Fernández, M. E. D. G. Azenha, H. D. Burrows, M. Canle L., M. M. Pereira	99
<b>C-66</b> ENERGETICS OF THE HYDROGEN ABSTRACTION REACTION IN 4,4'- DIHYDROXYDIPHENYLMETHANE <u>Catarina F. Correia</u> , Rui M. Borges dos Santos, João P. Telo and José A. Martinho Simões	100
<b>C-67</b> ENERGETICS OF ALKYL BENZYL RADICALS: A TIME-RESOLVED PHOTOACOUSTIC CALORIMETRY STUDY <u>Vânia S. F. Muralha</u> , Rui M. Borges dos Santos, José A. Martinho Simões	101
<b>C-68</b> NEW INTERPRETATION OF GROUND- AND EXCITED-STATE TUNNELING SPLITTINGS IN 2-PYRIDONE•2-HYDROXYPYRIDINE <u>Saulo A. Vázquez</u> , Antonio Fernández-Ramos, Emilio Martínez-Núñez, Zorka Smedarchina and Willem Siebrand	102

	Pág.
<b>C-69</b> ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES FOTOÁCIDAS Y FOTOBÁSICAS DE LA 5-HIDROXIQUINOLEÍNA <u>Carlos Costa Corbelle</u> , Manuel Mosquera González, M. Carmen Ríos Rodríguez y Flor Rodríguez Prieto	103
<b>C-70</b> TRANSFERENCIA PROTÓNICA FOTOINDUCIDA EN EL CATION 1H-2-(6'- HIDROXI-2'-PIRIDIL)BENCIMIDAZOLIO. CATÁLISIS POR AGUA Y ÁCIDO ACÉTICO <u>Iria García Lema</u> , Manuel Mosquera González, Flor Rodríguez Prieto y M. Carmen Ríos Rodríguez	104
<b>C-71</b> ANÁLISIS DE ESPECTROS DE EMISIÓN RESUELTOS EN EL TIEMPO (TRES) APLICANDO EL MÉTODO DE ANÁLISIS DE COMPONENTES PRINCIPALES (PCA) <u>Belén Reija</u> , Mercedes Novo y Wajih Al-Soufi	105
<b>C-72</b> INTERMOLECULAR ADDITION OF PHOTOCHEMICALLY GENERATED CARBON-RADICALS TO C=N SYSTEMS <u>Marta Fernández</u> , Manuel Gómez, Juan José Martínez and Ricardo Alonso	106
<b>C-73</b> BENZOPSORALENOS CON POTENTE ACTIVIDAD FOTOBIOLOGICA E. Quezada, L. Santana, <u>E. Uriarte</u> , O. Gia, L. Dalla Via, S. Marciani-Magno	107
<b>C-74</b> PHOTOCHROMIC PROPERTIES OF NEW SPIRO[THIOXANTHENE- FLUORENOPYRANS] <u>Maria A. Salvador</u> , Paulo J. Coelho, Hugh D. Burrows, M. Manuel Oliveira, Luis M. Carvalho	108
<b>C-75</b> PHOTOCHROMIC PROPERTIES OF NEW INDENO-FUSED SPIRO [THIOXANTHENE-NAPHTHOPYRANS] Maria A. Salvador, <u>Paulo J. Coelho</u> , M. Manuel Oliveira, Luis M. Carvalho	109
<b>C-76</b> SISTEMA SIMPLES DE FOTÓLISE FLASH <u>Igor V. Khmelinskii</u>	110
<b>C-77</b> NILE RED FLUORESCENCE STUDIES IN BRIJ®-56 AND SOYBEAN LECITHIN W/O MICROEMULSIONS <u>Elisabete M. S. Castanheira</u> , Inês C. P. Augusto and Paulo J. G. Coutinho	111

	Pág.
<b>C-78</b> LANGMUIR-BLODGETT FILMS OF CdS NANOPARTICLES. APPLICATIONS TO SOLAR ENERGY CONVERSION <u>Paulo J. G. Coutinho</u> , M. Teresa C. M. Barbosa, Cândido A. G. Mendes and Elisabete M. S. Castanheira	112
<b>C-79</b> CHIRAL RECOGNITION IN THE QUENCHING OF EXCITED STATES <u>Uwe Pischel</u> , Sergio Abad, Luis R. Domingo, Francisco Boscá, Miguel A. Miranda	113
<b>C-80</b> EFFECT OF pH ON THE FIREFLY LUCIFERASE CATALYSED SYNTHESIS OF LUCIFERYL AND DEHYDROLUCIFERYL-COENZYME A <u>Hugo D.C. Fraga</u> , Joaquim C.G. Esteves da Silva e Rui Fontes	114
<b>C-81</b> A NEW SELECTIVE SENSOR FOR ZN(II) IN AQUEOUS SOLUTION BASED ON A MACROCYCLIC LIGAND <u>Carlos Lodeiro</u> , A. Jorge Parola, Manuel Vicente, Rufina Bastida	115
<b>C-82</b> POLYAMINE LINEAR CHAINS BEARING PYRENE TERMINAL UNITS <u>Sérgio Alves</u> , Fernando Pina, João Carlos Lima, Enrique García-España	116
<b>C-83</b> COMPLEXATION OF ALUMINUM (III) BY ANTHOCYANINS AND SYNTHETIC FLAVYLIUM SALTS. A SOURCE FOR BLUE AND PURPLE COLOR Margarida C. Moncada, Sara Moura, <u>M. João Melo</u> , Ana Roque, Carlos Lodeiro, Fernando Pina	117
<b>C-84</b> DISEÑO TEÓRICO Y CARACTERIZACIÓN FOTOQUÍMICA DE UN INTERRUPTOR MOLECULAR BIOMIMÉTICO <u>Diego Sampedro</u> , Annapaola Migani, Alessandra Pepi, Elena Busi, Riccardo Basosi, Stefania Fusi, Fabio Ponticelli, Vinicio Zanirato y Massimo Olivucci	118
<b>C-85</b> DEGRADATION OF MONOREACTIVE AND HETERO-BIREACTIVE COMMERCIAL DYES UNDER FENTON AND PHOTO-FENTON CONDITIONS Francesc Torrades, José Peral, J. Antonio Garcia-Hortal, Luis Núñez, Xavier Domènech, <u>Julia Garcia-Montaño</u>	119
<b>C-86</b> PHOTOCATALYTIC DEGRADATION OF CARBOXYLIC ACIDS IN AQUEOUS SOLUTION IN PRESENCE OF IRON (III) <u>M. I. Franch</u> , J.A. Ayllón, J.Peral and X.Domènech	120

	Pág.
<b>C-87</b> ESTEREOSELECTIVIDAD EN LA ABSTRACCIÓN DE HIDRÓGENO POR EL 2-BENZOILTIOFENO Y EN LA DESACTIVACIÓN DE LAS ESPECIES GENERADAS <u>Julia Pérez-Prieto</u> , Miguel A. Miranda, Francisco Boscá, Agustín Lahoz	121
<b>C-88</b> INTERMEDIOS Y PRODUCTOS FORMADOS A PARTIR DEL 3-METILINDOL MEDIANTE TRANSFERENCIA ELECTRÓNICA FOTOSENSIBILIZADA <u>María del Carmen Morant Miñana</u> , Julia Pérez-Prieto, Miguel Angel Miranda, Raquel E. Galian	122
<b>C-89</b> REACCIONES DE DIELS-ALDER VIA CATION RADICAL <u>María González-Béjar</u> , Julia Pérez-Prieto, Miguel Angel Miranda, Salah-Eddine Stiriba	123
<b>C-90</b> ESTUDIO FOTOFÍSICO DE LA $\beta$ -CARBOLINA-3-ÁCIDO CARBOXÍLICO METIL ESTER Salvador Monzó, Isabel Zabala y <u>Amparo Olba</u>	124
<b>C-91</b> ESTUDIO FOTOFÍSICO DEL FOTOINICIADOR $\alpha,\alpha$ -DIMETOXI- $\alpha$ -FENILACETOFENONA <u>I. Zabala</u> , A. Olba y I. S. Monzó	125
<b>C-92</b> ANÁLISIS TEÓRICO DE LOS ESTADOS EXCITADOS EN LA MALEIMIDA <u>Teresa Climent</u> , Remedios González-Luque y Manuela Merchán	126
<b>C-93</b> ESTEREOSELECTIVIDAD EN LA FOTOSENSIBILIZACIÓN DE LAS BIOMOLÉCULAS POR EL CARPROFENO Virginie Lhiaubet-Vallet, Zaideth Sarabia, Francisco Boscá y <u>Miguel Angel Miranda</u>	127
<b>C-94</b> ESTEREOSELECTIVIDAD EN LA ABSTRACCIÓN DE HIDRÓGENOS ALÍLICOS POR DERIVADOS DE LA BENZOFENONA <u>Francisco Boscá</u> , Abdelouahid Samadi, Inmaculada Andreu, Isabel M. Morera y Miguel A. Miranda	128
<b>C-95</b> FOTOGENERACIÓN DE METILUROS DE <i>o</i> -QUINONAS DESDE <i>o</i> -CICLOALQUENILFENOLES <u>E. A. Leo</u> , J. Delgado, A. Espinós, M. A. Miranda y R. Tormos	129

	Pág.
<b>C-96</b> ESTUDIO FOTOQUIMICO DE LA 8-BROMO-2'-DESOXIADENOSINA <u>L. B. Jimenez</u> , S. Encinas, M. A. Miranda, M. L. Navacchia, C. Chatgililoglu	130'
<b>C-97</b> ESTUDIOS FOTOQUIMICOS Y FOTOFISICOS DE BICROMOFOROS DIASSTEREOMERICOS KETOPROFENO/ESTIRENO Y NAPROXENO/ ESTIRENO <u>I. Vayá</u> , M. C. Jiménez, M. A. Miranda y R. Tormos	131
<b>C-98</b> TRATAMIENTO DE AGUAS RESIDUALES TEXTILES MEDIANTE FOTOCATÁLISIS SOLAR: EXPERIMENTOS EN PLANTA PILOTO <u>Ana M. Amat</u> , Antonio Arques, Miguel A. Miranda, Jaime Pey, Sergio Seguí y Rosa F. Vercher	132
<b>C-99</b> CONSTRUCCIÓN DE UN REACTOR FOTOCATALÍTICO PARA LA DESCONTAMINACIÓN DE EFLUENTES GASEOSOS DE MODO CONTINUO <u>Miquel Costa</u> , Santi Nonell y Carles Colominas	133
<b>C-100</b> CARACTERIZACIÓN FOTOFÍSICA DE LA INTERACCIÓN DE LA FENALENONA CON ADN Y ÁCIDOS NUCLEICOS <u>Cristina Flors</u> , Víctor Martínez-Junza y Santi Nonell	134
<b>C-101</b> CARACTERIZACIÓN FOTOFÍSICA DE LA OXOGLAUCINA <u>Chantal Prat</u> , Cristina Flors, Rafael Suau, y Santi Nonell	135
<b>C-102</b> AZAPORFICENOS: NUEVOS FOTOSENSIBILIZADORES CON UNA MEJOR ABSORCIÓN EN EL IR CERCANO <u>Noemí Rubio</u> , Santi Nonell, David Sánchez-García, Óscar Rey, José Ignacio Borrell, Jordi Teixidó, Salvador Borrós y Carles Colominas	136
<b>C-103</b> FORMATION OF TRANS POLYUNSATURATED FATTY ACIDS: THE PHOTOCHEMICAL APPROACH <u>A. Samadi</u> , C. Ferreri, and C. Chatgililoglu	137



**CONFERENCIAS PLENARIAS**

**CONFERÊNCIAS PLENÁRIAS**



## FEMTOSECOND TRANSIENT ABSORPTION SPECTROSCOPY: NEW TECHNIQUES AND PHOTOCHEMICAL APPLICATIONS

A. L. Dobryakov, J. L. Pérez Lustres, S. A. Kovalenko, T. A. Senyushkina and  
**N. P. Ernsting**

*Department of Chemistry, Humboldt-University, Brook-Taylor-Str. 2, D 12489 Berlin, Germany. nernst@chemie.hu-berlin.de*

As 10 fs laser pulses are now generated routinely, molecular spectroscopy has similarly advanced so that photochemical reactions can be characterized on the time scale of molecular vibrations. New phenomena such as vibrational coherence and its dephasing, solvation dynamics, and cooling, to name only a few of them, are now measured precisely and then modelled. For photophysical and photochemical process in the condensed phase, pump-probe transient absorption and transient fluorescence remain to be most widely used. Here we will summarize the state-of-the-art of both techniques with broad spectral coverage. First, we will describe the pump-supercontinuum probe technique (PSCP) in which fs transient absorption in the entire UV-vis spectral window,  $\sim 20000\text{ cm}^{-1}$  wide, is recorded simultaneously.<sup>1</sup> Secondly, we will present techniques to measure fs transient fluorescence with broad spectral coverage. Two current rival schemes will be compared: broadband up-conversion<sup>2</sup> and Kerr shutter.<sup>3</sup> “Classical” transient absorption, or flash-photolysis, and transient fluorescence spectroscopies are then placed into the wider context of nonlinear optical spectroscopy.

The previously described techniques allow us to follow photochemical and photophysical events in a number of ways. Generally speaking, changes of oscillator strength for excited-state absorption (ESA) or stimulated emission (SE), band shift, broadening, narrowing or even spectral oscillatory behaviour are different indications of reaction or dynamics. We present typical examples and demonstrate how observables corresponding to molecular dynamics (as opposed to kinetics) are extracted from transient spectra.

1. S.A. Kovalenko, A.L. Dobryakov, J. Ruthmann, N.P. Ernsting, *Phys. Rev. A* **1999**, 59, 2369.
2. R. Schanz, S.A. Kovalenko, V. Kharlanov and N. P. Ernsting, *Appl. Phys. Lett.* **2001**, 79, 566.
3. Y. Kanematsu, H. Ozawa, I. Tanaka, S. Kinoshita, *J. Lumin.* **2000**, 87, 917.

PL-2

## FOTOSENSIBILIZACIÓN EN PROCESOS DE INTERÉS BIOLÓGICO

**Santi Nonell**

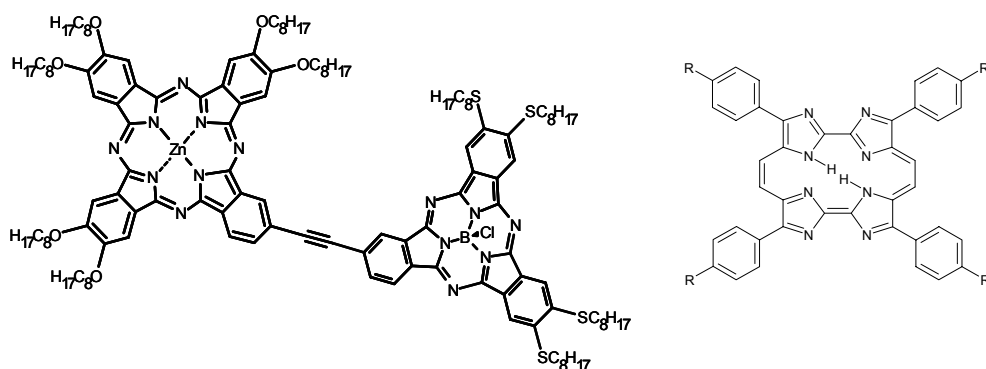
Grup d'Enginyeria Molecular, Institut Químic de Sarrià, Universitat Ramon Llull, Via Augusta 390, 08017 Barcelona, España. [s.nonell@iqs.url.es](mailto:s.nonell@iqs.url.es)

La fotosensibilización, producción de un efecto o transformación en una molécula distinta de la que absorbió luz inicialmente, desarrolla un papel fundamental en una amplia variedad de procesos de significación biológica. En esta comunicación se presenta y discute algunos de nuestras contribuciones a esta área.

El primer caso concierne al estudio de sistemas de fotosíntesis artificial. Ésta es un área de interés porque contribuye a entender aspectos mecanísticos de la fotosíntesis natural y también por su potencial contribución al desarrollo de fuentes de energía alternativas. Dentro de la complejidad del proceso global fotosintético, existen dos etapas de marcado carácter fotoquímico: (1) la captación de energía luminosa y su transporte hasta los centros activos, y (2) la separación de cargas en los mismos. Se van a presentar ejemplos de díadas covalentes ftalocianina-subftalocianina capaces de reproducir estas funciones.

El segundo caso concierne a los procesos de oxidación fotosensibilizados y, concretamente, a la producción de fototoxinas por plantas. Se cree que la producción fotosensibilizada de formas activas de oxígeno forma parte del arsenal de mecanismos de defensa que han desarrollado las plantas frente a agresiones externas mecánicas o por patógenos. Discutiremos el papel de las fenalenonas en bananeras infectadas por hongos y nematodos, y el de los alcaloides con esqueleto aporfínico en *Papaveraceas* y *Menispermacea*.

El tercer caso concierne también a procesos de oxidación fotosensibilizados. Se discutirá la utilización de los mismos en medicina para la fotoquimioterapia del cáncer. Concretamente, se discutirá nuestra contribución al desarrollo de porfíricos y azaporfíricos.



*Agradecimientos:* Este trabajo ha sido financiado por el MCyT (SAF 2002-04034-C0202).

## NEW LIGHT IN DNA COMPACTION

**Maria da Graça Miguel**

*Departamento de Química, Universidade de Coimbra, 3004-535 Coimbra, Portugal,  
mgmiguel@ci.uc.pt*

The interest in the association of DNA with cationic amphiphiles and polymers in solution and at interfaces is largely driven by the possibility of developing new vectors for gene transfection. This is based on the observation that polyvalent cationic cosolutes induce DNA compaction and protection. Our physico-chemical research work on various mixed systems of DNA and cationic amphiphiles will be outlined, reporting recent findings as well as future directions.

General aspects of association phenomena in polyelectrolyte and surfactant solutions, with emphasis on mixed solutions, will be considered and the role of fluorescence as a key approach to unravel molecular mechanisms is reviewed. Some illustrations of how fluorescence spectroscopy has been successfully used to study important issues, such as molecular association, microstructure, and molecular dynamics, in these systems will be shown.

Interaction of DNA with simple cationic surfactants will be first described, followed by DNA interaction with cationic-anionic mixtures and thermodynamically stable catanionic vesicles. An overview from phase behaviour to microstructure will be presented for several cases. We will address DNA compaction and decompaction phenomena in different systems; these include aminoacid-based vesicles. Finally, simulations on DNA-cationic amphiphiles will also be considered.

**ANALYSIS OF MOLECULAR STRUCTURE AND DYNAMICS BY  
MULTIPARAMETER FLUORESCENCE SPECTROSCOPY****Claus A. M. Seidel***Lehrstuhl für Molekulare Physikalische Chemie, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf  
Universitätsstr. 1, 40225 Düsseldorf, Germany. cseidel@gwdg.de*

One of the most exciting developments in natural sciences is the possibility to perform experiments on the atomic and molecular level. Many theoretical models of molecular interactions and chemical reactions are generally described using a single-molecule approach, but our knowledge of chemical dynamics has been obtained so far primarily by measurements of molecule ensembles. Thus, single-molecule experiments hold promise for novel and unexpected achievements and open up new perspectives to validate theory because additional information can be obtained that is hidden in ensemble-averaged measurements. Unique applications are species-selective spectroscopy of transient components and direct analysis of time traces to establish kinetics schemes.

Using a confocal fluorescence microscope the newly developed multiparameter fluorescence detection (MFD) enables us to simultaneously collect all fluorescence information such as intensity, lifetime, anisotropy in several spectral ranges<sup>(1-6)</sup>. MFD is applied to perform single-molecule fluorescence-resonance-energy-transfer (FRET) studies on biological systems labeled with a fluorescent donor and acceptor dye. Thus, it is possible to circumvent the classical pitfalls of the FRET method in ensemble measurements (incomplete labelling, uncertainty about assumptions concerning dye anisotropy and quantum yield) These novel FRET-based detection and analysis methodologies allowed us to resolve structural subpopulations with sub-nanometer resolution. Furthermore, direct access to the time trajectories of the different fluorescence parameters is obtained revealing the dynamics of the system. Finally, the construction of more-dimensional frequency histograms of the fluorescence parameters found in the trajectories on the single molecule level and selective analysis of these species (e.g. selective correlation analysis) give detailed view on the molecular energy landscape and the associated molecular structures.

Work on various nucleic-acid structures, HIV-1 Reverse Transcriptase:DNA/DNA complexes and the SNARE-protein Syntaxin will be presented showing that MFD has developed to a powerful tool.

1. Kühnemuth, R. & Seidel, C. A. M. (2001) *Single Mol.* **2**, 251-254.
2. Eggeling, C., Berger, S., Brand, L., Fries, J. R., Schaffer, J., Volkmer, A. & Seidel, C. A. M. (2001) *J. Biotechnol.* **86**, 163-180.
3. Eggeling, C., Schaffer, J., Seidel, C. A. M., Korte, J., Brehm, G., Schneider, S. & Schrof, W. (2001) *J. Phys. Chem. A* **105**, 3673-3679.
4. Maus, M., Cotlet, M., Hofkens, J., Gensch, T., De Schryver, F. C., Schaffer, J. & Seidel, C. A. M. (2001) *Anal. Chem.* **73**, 2078-2086.
5. Widengren, J., Schweinberger, E., Berger, S. & Seidel, C. A. M. (2001) *J. Phys. Chem. A* **105**, 6851-6866.
6. Rothwell, P. J., Berger, S., Kensch, O., Felekyan, S., Antonik, M., Wöhrl, B. M., Restle, T., Goody, R. S. & Seidel, C. A. M. (2003) *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **100**, 1655-1660.

## PROTON AND ELECTRON TRANSFER OF ANTHOCYANINS IN GROUND AND EXCITED STATES

**António L. Maçanita**

*Departamento de Química do Insituto Superior Técnico-UTL, Lisboa e Instituto de Tecnologia Química e Biológica, Oeiras, Portugal.*

Anthocyanins are natural pigments, present in a wide variety of fruits, flowers and leaf of common vegetables. The amazing chemistry of anthocyanins in aqueous solution includes complex multiequilibria between their forms in the ground state (coupled acid-base, hydration, tautomerisation and isomerisation equilibria), formation of differently coloured complexes with other natural molecules and metals (copigmentation) and interesting properties in the excited state, such as ultra-fast proton transfer, electron transfer and photochromism.

The use of anthocyanins as red colorants in food has been a longstanding aimed application for these compounds. Constrains to this application have been the chemical and colour instability of anthocyanins in aqueous solution. Colour intensity and stability is directly affected by the pH dependent ground-state chemistry of the (red) acid form of these compounds (flavylium cation), which in turn can be manipulated by copigmentation or micellisation. Anthocyanin photochemistry is controlled by the photophysics of the first excited singlet state (proton and electron transfer).

Laser flash-photolysis and picosecond time-resolved fluorescence is employed to determine the dynamics of the proton transfer reactions of a number of synthetic and natural flavylium cations in the ground and first excited singlet states. Ground state proton transfer rate constants for all anthocyanins fall in the sub-microsecond time-range, which is inaccessible to pH-jump techniques. The "light-jump" technique here employed seems to be the only available technique to measure such rate constants. In the excited state, anthocyanins are "super-acids", and deprotonation to water is controlled by solvent reorientation. The ultra-fast adiabatic proton transfer to water in the excited state is highly efficient as an energy wasting mechanism, as would be required by an *in vivo* role such as protection of plant tissues from potentially deleterious excess radiant energy. The rate constants in both ground and excited states are found to correlate with an empirical parameter related to the ionic character of the dissociable OH bond.

Anionic SDS micelles are found to stabilize the acid form relative to the neutral forms (base and hemiacetal), while both cationic and non-ionic micelles induce the opposite effect. Stabilization in SDS is reflected in the decrease of the ground state deprotonation rate constant and in the increase of the back-protonation rate. A similar effect on the hydration constants is observed. In the excited state, recombination of the geminate pair plays the major role in stabilizing the flavylium cation.

Copigmentation is found to result from charge-transfer from the copigment to the anthocyanin in the complex, which is expected to decrease the positive charge at carbon 2 of the flavylium cation and to increase the negative charge at the hydroxyl oxygen. Thus, prediction of copigmentation efficiencies can be made from ionization energies. The fluorescence of these CT-complexes is totally quenched as a result of full electron transfer from the copigment to the flavylium cation upon excitation, which provides a new method for evaluating copigmentation constants.

## FOTOQUÍMICA DE LA ABLACIÓN LÁSER

**Margarita Martín**

*Instituto de Química Física "Rocasolano", C.S.I.C. Serrano 119, 28006-Madrid. España.  
mmm@iqfr.csic.es*

La interacción de los sólidos con los láseres tiene lugar por mecanismos que dependen de la naturaleza del material y de la energía, longitud de onda y duración del pulso láser. Por encima de un cierto umbral de energía tiene lugar la ablación.<sup>1</sup> A energías más bajas, especialmente en semiconductores y aislantes se producen procesos de desorción que involucran defectos e impurezas del material. En ambos casos, la energía del laser es absorbida y depositada en el material por mecanismos fotoquímicos o fototérmicos convirtiéndose en energía cinética de los núcleos del sólido. En este proceso la superficie emite átomos, moléculas, agregados (clusters) e incluso fragmentos macroscópicos.

Los mecanismos de ablación y los efectos inducidos por la interacción con el láser pueden ser estudiados por diversas técnicas. Las técnicas espectroscópicas ópticas, vibracionales y de electrones internos, examinan la superficie del material para obtener información sobre los cambios inducidos por la irradiación láser en la composición química de la superficie. Las técnicas basadas en análisis de la pluma de ablación detectan las especies eyectadas a distintas energías del láser y las velocidades con que son emitidas, proporcionando información sobre la evolución de la composición en la superficie y mecanismos de ablación. La detección de las especies de la pluma puede basarse en espectroscopías ópticas o de masas. Las técnicas de dopado de materiales han sido aplicadas principalmente al estudio de la dependencia con los parámetros del láser de los efectos fotoquímicos y mecanismos de ablación en polímeros y materiales orgánicos.

La ablación es el proceso químico físico implicado en importantes aplicaciones como la limpieza de superficies, el procesado de materiales, deposición de nuevos materiales y nanoestructuras. La optimización de los procedimientos de limpieza con láseres, implica la investigación sobre mecanismos de ablación/desorción en materiales complejos. En los materiales constituyentes de la pintura artística los pigmentos orgánicos o inorgánicos se hallan dispersos en un medio polimerizado y la exposición a irradiación puede inducir cambios en la composición que deben ser identificados.<sup>2</sup> El procesado de polímeros y el desarrollo de polímeros con propiedades específicas es un área de investigación impulsada por las importantes aplicaciones tecnológicas de estos materiales. Los mecanismos de ablación en función de los parámetros del láser y la fotoquímica inducida en el material pueden ser investigados por ionización multifotónica y espectrometría de masas de tiempo de vuelo de los fragmentos ablacionados.<sup>3</sup> La formación de agregados (clusters libres) en ablación proporciona la posibilidad de sintetizar materiales nanoestructurados que conserven las propiedades específicas (reactivas, ópticas, magnéticas, etc) del cluster libre.<sup>4</sup>

1. J.C. Miller y R.F. Haglund Jr. eds. *Experimental methods in the physical sciences, Vol 30. Laser ablation and desorption*, Academic Press, San Diego 1998.

2. M. Castillejo, M. Martín, M. Oujja, D. Silva, R. Torres, A. Manousaki, V. Zafropoulos, O. van den Brink, R.M.A. Heeren, R. Teule, A. Silva, H. Gouveia, *Anal. Chem.* **2002**, *74*, 4662.

3. Hiroyasu Sato, Satoru Nishio, *J. Photochem. Photob. C: Photoch. Reviews* **2001**, *2*, 139.

4. P. Melinon, V. Paillard, V. Dupuis, A. Perez, P. Jensen, A. Hoareau, J.P. Perez, J. Tuaille, M. Broyer, J.L. Vialle, M. Pellarin, B. Baguenard, J. Lerme, *Int. J. Mod. Phys. B* **1995**, *9*, 339.

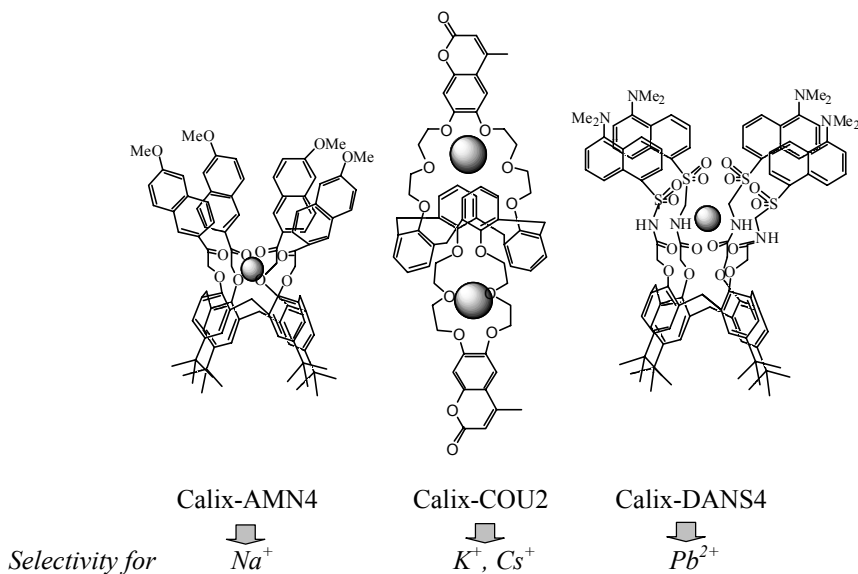
## CALIXARENE-BASED FLUORESCENT MOLECULAR SENSORS FOR CATION RECOGNITION

**Bernard Valeur and Isabelle Leray**

CNRS UMR 8531, Laboratoire PPSM, ENS-Cachan, 61 avenue du Président Wilson, 94235 Cachan cedex, and Laboratoire de Chimie Générale, CNAM, 292 rue Saint-Martin, 75141 Paris cedex 03, France. valeur@cnam.fr.

Supramolecular systems consisting of an ionophore linked to one or several fluorophores exhibit a broad variety of photophysical effects upon binding of a metal ion. Photoinduced electron transfer, photoinduced charge transfer or excimer formation can be indeed affected by the presence of a bound cation.<sup>1,2</sup> The resulting changes in spectra and/or fluorescence quantum yield can be used to convert the recognition event into an optical signal that can be conveyed to a detector (e.g. via an optical fiber).

After recalling the design principles of fluorescent molecular sensors for cation recognition, special attention will be paid to calixarene-based systems bearing one, two or four fluorophores in which the photoinduced charge transfer between conjugated donor and acceptor groups is affected by a bound cation. Selectivity towards a given cation is of major importance for practical applications in all fields : medical diagnosis, environment,... In this respect, calixarene-based ionophores offer outstanding properties. Various systems designed in our laboratory<sup>3-5</sup> (see examples below) will be presented.



1. B. Valeur and I. Leray, *Coord. Chem. Rev.* **2000**, 205, 3-40.
2. B. Valeur, *Molecular Fluorescence. Principles and Applications*, Wiley-VCH, Weinheim, 2002, pp. 287-315.
3. I. Leray, J.-P. Lefèvre, J.-F. Delouis, J. Delaire and B. Valeur, *Chem. Eur. J.* **2001**, 7, 4590-4598.
4. I. Leray, Z. Asfari, J. Vicens and B. Valeur, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, **2002**, 1429-1434.
5. R. Métivier, I. Leray and B. Valeur, *Chem. Comm.* **2003**, 996-997.

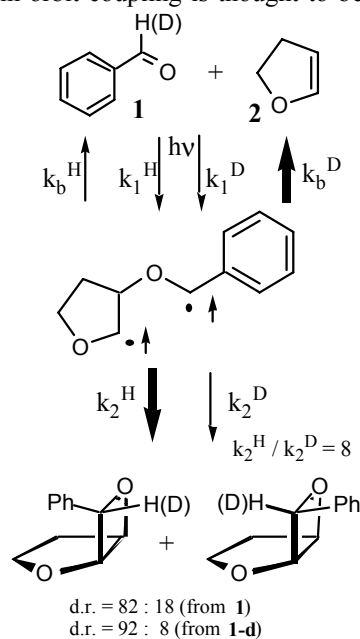
## ISOTOPE EFFECTS IN TRIPLET PHOTOCYCLOADDITIONS: *A TERRA INCOGNITA*

**Axel G. Griesbeck, Peter Cygon, and Samir Bondock**

*Institute of Organic Chemistry, University of Cologne, Greinstr. 4, D-50939 Cologne / Köln, Germany, griesbeck@uni-koeln.de*

Studies of isotope effects are exceedingly important for our understanding of reaction mechanisms. Primary and secondary kinetic isotope effects (KIE) as well as equilibrium isotope effects (EIE) are frequently analyzed as valuable tools. Less often have isotope effects been used in photochemical reactions, often due to the larger difficulties in determining reaction rate constants. Furthermore, photochemical reactions present an additional degree of complexity; the appearance of different spin states which only slowly interconvert. As already been stated by Turro and Kräutler in a seminal review in 1980, differences in the nuclear-spin hyperfine coupling constants (HFC) might lead to substantial differences in process where spin states are interchanging. This speculation has created a new concept, *spin chemistry*. In recent publications, we have described spin chemistry effects in photocycloaddition reactions which were generated by spin-orbit coupling (SOC) phenomena determining the geometries of triplet biradical intermediates when crossing into the singlet potential hypersurface. Spin-orbit coupling is thought to be the dominant factor for triplet biradicals connected by short hydrocarbon chains as in tetramethylenes or in 2-oxatetramethylenes and geometrical factors strongly influence SOC. This concept has recently been supported by theoretical calculations of the conformational dependence of SOC in triplet 2-oxatetramethylenes. We now demonstrate that additional effects arising from HFC differences might also contribute and manifest themselves in substantial *magnetic isotope effects* (MIE). For  $^1\text{H}/^2\text{H}$  pairs, significant MIE are expected since the HFC constants for  $^2\text{H}$  are smaller by a factor of 6.5 for than those for protons.

Actually, we determined isotope effects on the formation of the oxetane products as well as isotope effects on the diastereoselectivity of the reactions. As an example for a “pure” triplet reaction the photocycloaddition of benzaldehyde (**1**) /  $\alpha$ - $^2\text{H}$ -benzaldehyde (**1-d**) with dihydrofuran (**2**) is mentioned here: products **3** are formed as mixtures of diastereoisomers (endo/exo): the  $k_{\text{H}}/k_{\text{D}} = 8$  and the selectivity isotope effect is **1.8**, values only explainable by strong **magnetic isotope effects**. Further details on temperature, solvent and viscosity effects are additionally presented.



1. Axel G. Griesbeck, Harald Mauder und Stefan Stadtmüller *Acc. Chem. Res.* **1994**, *27*, 70-76.
2. Axel G. Griesbeck, Peter Cygon und Samir Bondock, *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, submitted.

## PHOTOPHYSICS AND APPLICATIONS OF THE EXTERNAL HEAVY ATOM EFFECT

**Mário N. Berberan-Santos**

*Centro de Química-Física Molecular, Instituto Superior Técnico, 1049-001 Lisboa, Portugal*

The external heavy-atom effect (EHA) is usually discussed on the basis of the bimolecular rate constant for fluorescence quenching<sup>1</sup>. However, this rate constant is a function of several parameters, and a more detailed analysis must be based on the unimolecular rate constant of the fluorophore-perturber pair. This unimolecular rate constant is a function of the fluorophore-perturber distance and relative orientation.

In this lecture, two different models are considered: Sphere of quenching<sup>2</sup> (encounter complex) and exponential distance dependence<sup>3</sup> (exchange-type interaction). The corresponding ensemble fluorescence decays for fluid (rapid diffusion limit) and rigid media are derived and discussed. Parameter correlation and parameter recovery are also studied.

The fluorescence decays of several fluorophore-perturber pairs, both at room temperature and at 77 K, are analysed according to the developed models, and conclusions concerning the fitted parameters and model applicability drawn.

The relevance of the EHA effect for picosecond optical limiting<sup>4</sup> is also discussed.

*Acknowledgements.* This work was carried out within project POCTI 34400/QUI/2000 (FCT, Portugal).

1. A. F. Olea, D. R. Worrall, F. Wilkinson, S. L. Williams, and A. A. Abdel-Shafi, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2002**, *4*, 161.
2. M. N. Berberan-Santos, *PhysChemComm* **2000**, *5*.
3. M. Rae, A. Fedorov, and M. N. Berberan-Santos, *J. Chem. Phys.* **2003**, *119*, in press.
4. S. Foley, M. N. Berberan-Santos, A. Fedorov, R. V. Bensasson, S. Leach, and B. Gigante, *Chem. Phys.* **2001**, *263*, 437.

**FOTOBIOLOGÍA TEÓRICA: ESTRUCTURA ELECTRÓNICA,  
FOTOFÍSICA Y FOTOQUÍMICA DE BIOMOLÉCULAS**

**Manuela Merchán**

*Departamento de Química Física e Instituto de Ciencia Molecular, Universitat de València, Dr. Moliner 50, Burjassot, ES-46100 Valencia, España, Manuela.Merchan@uv.es*

En el transcurso de la última década hemos enfocado nuestra investigación hacia la determinación precisa de propiedades espectroscópicas en sistemas moleculares de índole básica que plantean una dificultad intrínseca.<sup>1,2</sup> Los estudios espectroscópicos realizados comprenden un amplio rango de sistemas orgánicos, variando tanto en tamaño como en complejidad. El método de perturbaciones CASPT2, basado en una función de referencia CASSCF, junto al empleo de funciones extendidas de tipo ANO, posibilita el tratamiento balanceado tanto del estado fundamental como de los estados excitados y brinda, por tanto, la suficiente flexibilidad para caracterizar los estados excitados, tanto de naturaleza Rydberg como de valencia, en los sistemas de interés. La experiencia acumulada en este tipo de aplicaciones nos ha permitido abordar el estudio de cromóforos de creciente complejidad y notable relevancia biológica tales como los relacionados con las porfirinas, retinal, PYP (photoactive yellow protein), ... implicados en procesos tan fundamentales como la visión de vertebrados, fotosíntesis primaria y procesos fototácticos en bacterias. Dando un paso más en la evolución de nuestra investigación, pretendemos en la actualidad describir, desde un formalismo teórico y al mismo nivel de exigencia, los mecanismos subyacentes que tienen lugar en las reacciones biológicas fotoinducidas, es decir, reacciones que se inician mediante la absorción de luz. Como muestra de la caracterización de los procesos fotofísicos y fotoquímicos en fotobiología teórica, hemos elegido la descripción de la conversión interna ultrarrápida que tiene lugar en los cromóforos del ADN y ARN.<sup>3</sup> Los estados excitados de las moléculas de los ácidos nucleicos presentan tiempos de vida media que se encuentran en el rango de sub-picosegundos, sugiriendo la presencia de un canal ultrarrápido de conversión interna, lo que normalmente se asocia en la fotoquímica contemporánea a una intersección cónica entre el estado excitado y el fundamental. De esta forma nuestro ADN previene de forma eficaz posibles reacciones en el estado excitado, de las cuales se podrían derivar daños fotobiológicos, preservando así la vida en nuestro planeta, tal y como ahora la disfrutamos. En la conferencia se analizarán los pormenores de las investigaciones realizadas en el campo.

1. M. Merchán, L. Serrano-Andrés, M. P. Fülscher y B.O. Roos. "Multiconfigurational perturbation theory applied to excited states of organic compounds" en: *Recent Advances in Multireference Methods*. Ed. K. Hirao, World Scientific Publishing, Singapore, Vol. 4, 1999, p. 161-195.

2. M. Merchán. "Introducción al cálculo teórico de estados excitados electrónicos mediante métodos multiconfiguracionales" en: *Química Teórica y Computacional*. Eds. J. Andrés y J. Bertrán, Publicacions de la Universitat Jaume I, Castellón, 2000, p. 381-416.

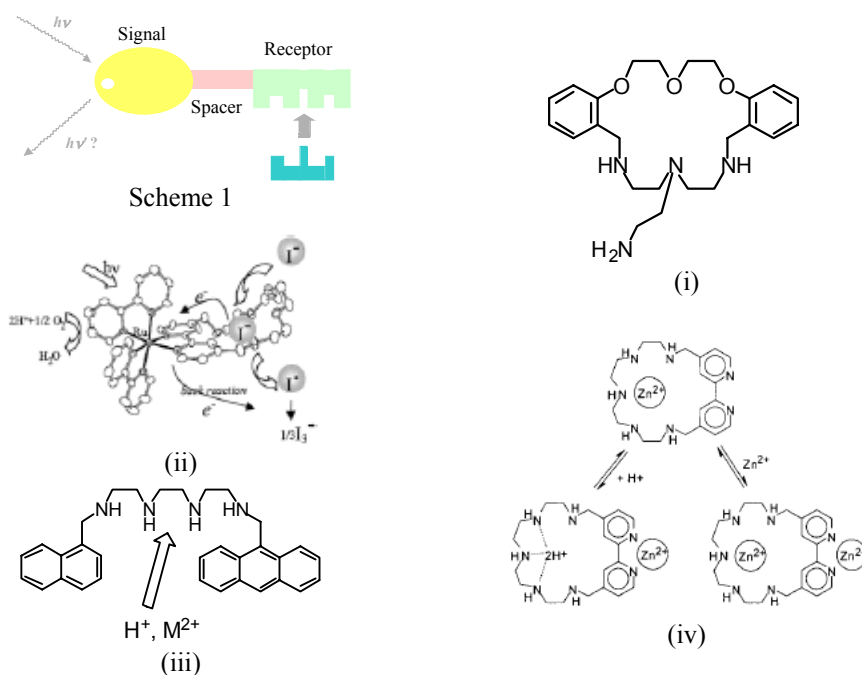
3. M. Merchán y L. Serrano-Andrés. "Ultrafast internal conversion of excited cytosine via the lowest  $\pi\pi^*$  electronic singlet state", en trámites de publicación.

## FLUORESCENT POLYAMINE CHEMOSENSORS

**A. Jorge Parola**

<sup>a</sup>Departamento de Química, CQFB/REQUIMTE, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa, 2829-516 Caparica, Portugal. [ajp@dq.fct.unl.pt](mailto:ajp@dq.fct.unl.pt)

The ability of polyamine ligands to coordinate metal ions, to protonate and, when protonated, to form adducts with anions have led to a wide use of these ligands as building blocks in supramolecular systems. The relatively high redox potentials of unprotonated amines further contribute to their use since they are able to quench several kinds of excited states by reductive electron transfer. The attachment of one or more lumophores to polyamine ligands with suitable bridges (Scheme 1) allows then to exploit several possibilities: (i) sensing of protons, metal ions or anions through their interference in the luminescence signal upon coordination;<sup>1</sup> (ii) sensitization of photochemical reactions on coordinated guests;<sup>2</sup> (iii) modulation of energy or electron transfer processes through protonation/coordination of heteroleptic bislumophore disubstituted ligands;<sup>3</sup> (iv) induction (under adequate stimulus) or probing of movements at the molecular level.<sup>4</sup> Some supramolecular systems showing each of these possibilities will be presented.



1. M. Vicente, R. Bastida, C. Lodeiro, A. Macías, A. J. Parola, L. Valencia, S. E. Spey. *submitted*.
2. C. Lodeiro, F. Pina, A. J. Parola, A. Bencini, A. Bianchi, C. Bazzicalupi, C. Giorgi, A. Masotti, B. Valtancoli, J. Seixas de Melo. *Inorg. Chem.*, **2001**, *40*, 6813-6819.
3. M. T. Albelda, P. Díaz, E. García-España, J. C. Lima, C. Lodeiro, J. Seixas de Melo, A. J. Parola, F. Pina, C. Soriano. *Chem. Phys. Lett.*, **2002**, *353*, 63-68.
4. C. Lodeiro, A. J. Parola, F. Pina, C. Bazzicalupi, A. Bencini, A. Bianchi, C. Giorgi, A. Masotti, B. Valtancoli. *Inorg. Chem.*, **2001**, *40*, 2968-2975

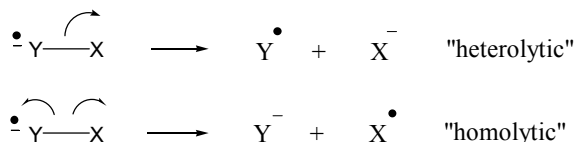
## PL-12

**FUERZA CONDUCTORA TERMODINAMICA VERSUS BARRERA  
CINETICA INTRINSECA EN EL CONTROL DE LA  
REACTIVIDAD QUIMICA. ACTIVACION DE REACCIONES  
PROHIBIDAS DE FOTOFRAGMENTACION REDUCTIVA.**

**Jordi Marquet**

*Departamento de Química. Universitat Autònoma de Barcelona. 08193 Bellaterra  
(Cerdanyola del Vallès), Barcelona, España. jordi.marquet@uab.es*

Las fragmentaciones reductivas de iones radicales (fragmentaciones mesolíticas) constituyen etapas elementales de muchos procesos químicos y bioquímicos de interés, que se inician por transferencia monoeléctronica. Las velocidades de estas reacciones son normalmente muy superiores a las observadas para las roturas homolíticas de los mismos enlaces en moléculas neutras.



Las roturas mesolíticas pueden ser "homolíticas" o "heterolíticas", según lo indicado en el esquema, y es conocido que las primeras son normalmente procesos cinéticamente prohibidos comparadas con las segundas ("principio de regioconservación del spin").<sup>1</sup> En el presente trabajo se describirá un estudio electroquímico y teórico sobre la fragmentación reductiva de éteres de alquilo y cianobencilo (fragmentación mesolítica heterolítica) i de éteres de cianobencilo y fenilo (fragmentación mesolítica homolítica) que descubre las razones por las que el proceso más favorable termodinamicamente (homolítico) es cinéticamente el más lento.<sup>2</sup> Los conocimientos adquiridos en los estudios precedentes permiten explicar la activación, mediante interacciones electrostáticas, de reacciones prohibidas de fotofragmentación reductiva.<sup>3</sup> En este sentido, se describirá como la posición del contracción, gobierna de un modo efectivo la compleja fotoreactividad reductiva de éteres de alquilo y nitrofenilo, y que estos compuestos, que no dan lugar a fragmentaciones en condiciones reductivas, sí dan lugar a fotofragmentaciones eficientes en dichas condiciones, cuando se alteran las propiedades electrónicas de los radicales aniones intermedios, mediante la utilización planeada de interacciones coulombicas controladas topológicamente.<sup>4</sup>

1. Maslak, P.; Guthrie, R.D. *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 2628

2. Pisano, L.; Farriol, M.; Asensio, X.; Gallardo, I.; González-Lafont, A.; Lluch, J. M.; Marquet, J. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 4708.

3. a) Cayón, E.; Marquet, J.; Lluch, J.M.; Martín, X. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 8970. b) Marquet, J.; Cayón, E.; Martín, X.; Casado, F.; Gallardo, I.; Moreno, M.; Lluch, J.M. *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 3814.

4. González-Blanco, R.; Bourdelande, J. L.; Marquet, J. *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 6903.

**COMUNICACIONES ORALES**

**COMUNICAÇÕES ORAIS**



## PHOTOPHYSICAL STUDIES IN DENDRIMERS

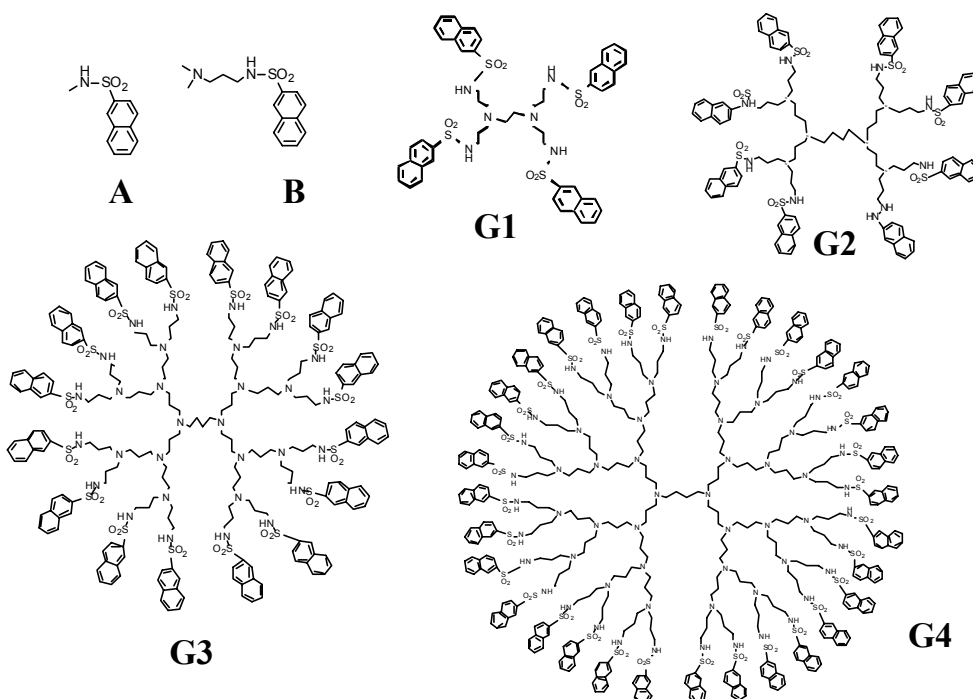
**Fernando Pina,<sup>a</sup> Vincenzo Balzani,<sup>b</sup> Fritz Vögtler<sup>c</sup>**

<sup>a</sup>*Departamento de Química, Centro de Química-Fina e Biotecnologia, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa, Monte de Caparica, 2829-516 Caparica, Portugal; e-mail: fjp@dq.fct.unl.pt*

<sup>b</sup>*Dipartimento di Chimica "G. Ciamician", Università di Bologna, via Selmi 2, I-40126 Bologna, Italy*

<sup>c</sup>*Kekulé-Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität Bonn, Germany*

Photophysical properties of the following series of dendrimers (G1-G4) was carried out



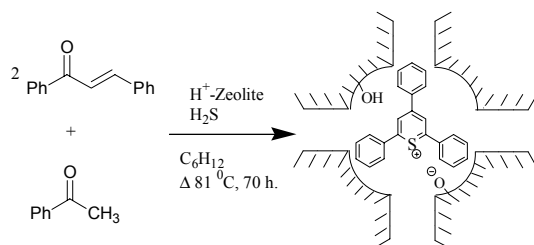
The fluorescence emission increases by increasing proton concentration for all members of the series, except in the model compound A. Emission from the naphthalene unit, exciplex emission as well as excimer emission were characterized. The effect of the addition of metals to the polyamine core is also described.

## ACTIVIDAD FOTOCATALÍTICA DEL 2,4,6-TRIFENILTIAPIRILUM ENCAPSULADO EN ZEOLITAS

Mercedes Alvaro, Esther Carbonell y Hermenegildo García\*

Instituto Tecnología Química y Departamento de Química, UPV, 46022 Valencia. Tel: 34 96387 7809. hgarcia@qim.upv.es

La posibilidad de aplicar técnicas fotocatalíticas en procesos industriales depende en gran medida del desarrollo de fotocatalizadores que sean muy activos y que no sufran desactivación. Anteriormente hemos descrito la aplicación del 2,4,6-trifenilpirilium (TP<sup>+</sup>) encapsulado en zeolita Y como un fotocatalizador más efectivo que el TiO<sub>2</sub> para la degradación de pesticidas por luz solar<sup>1</sup>. Siguiendo en esta línea, describimos una nueva generación de fotocatalizadores conteniendo 2,4,6-trifeniltiapirilium (TPTP<sup>+</sup>) que superen en actividad a los basados en el TP<sup>+</sup>.



Mediante la estrategia de síntesis de barco en botella se ha preparado un fotosensibilizador de transferencia electrónica encapsulado en el interior de zeolitas Y/β. (Esquema 1)

Tras la síntesis y debido al tamaño relativo del TPTP<sup>+</sup> y de las cavidades de las zeolitas empleadas, el fotosensibilizador permanece inmovilizado en los poros de las

zeolitas. Los substratos pueden sin embargo acceder al TPTP<sup>+</sup> a través de los poros siempre que su tamaño molecular sea inferior a las aberturas de los microporos de las zeolitas. Estos materiales se han caracterizado por técnicas analíticas y espectroscópicas. Los espectros de RD e IR de las muestras coinciden con los de las sales de perclorato del TPTP<sup>+</sup>, lo que demuestra la identidad y pureza de los fotocatalizadores empleados.

La actividad fotocatalítica de los materiales conteniendo TPTP<sup>+</sup> fue notablemente superior a la de los análogos conteniendo TP<sup>+</sup> y al TiO<sub>2</sub> P-25, para la degradación del fenol y anilina. (Fig. 1) También se comparó la actividad de estos materiales con la que presenta el TPTP<sup>+</sup> soportado en sílice (200 m<sup>2</sup>/g) y MCM-41 (900 m<sup>2</sup>/g). Mientras que la actividad inicial del TPTP<sup>+</sup> soportado es mucho más elevada que cuando se encuentra encapsulado en zeolita, este sufre autodegradación a tiempos cortos de irradiación y no es posible su reuso. El material que exhibe una mayor productividad y eficacia es el TPTP<sup>+</sup> encapsulado en la zeolita Beta.

*Agradecimientos.* E.C agradece a la Universidad Politécnica la concesión de una beca.

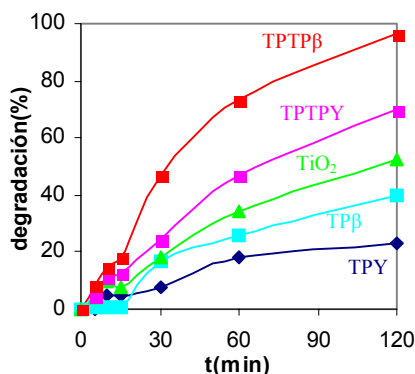


Fig. 1. Degradación de fenol (40ppm, 20 ml) con diferentes fotocatalizadores.

**SOBRE LA INVERSIÓN DE LOS ESTADOS ELECTRÓNICOS  
EXCITADOS 1Bu Y 2Ag EN LOS SISTEMAS POLIÉNICOS  
(MODELO DE HUDSON & KOHLER)**

**Javier Catalán**

*Departamento de Química Física Aplicada; Universidad Autónoma de Madrid, Cantoblanco  
28049, Madrid España.*

Los compuestos poliénicos presentan una primera transición electrónica cuya longitud de onda, estructura e intensidad crecen marcadamente con el alargamiento de su cadena y una emisión en que algunas de sus características (constante radiativa, longitud de onda, comportamiento solvatocrómico y desplazamiento de Stokes que también son dependientes de la longitud de su cadena) parecen discordar de los correspondientes comportamientos mostrados por su absorción. Estas discordancias han recibido una justificación siempre en base estructural (Hausser (1935); Mulliken (1939); Forster (1951); Birsk (1963); Berlman (1970); Cundall (1975)) hasta que en 1972 Hudson & Kohler<sup>1</sup> proponen un modelo que se basa en la inversión de los dos primeros estados electrónicos excitados de estos sistemas: por un lado el estado electrónico 1Bu que sería responsable de la fuerte absorción,  $1Ag \rightarrow 1Bu$  (dipolo permitida), mostrada por estos sistemas y por otro el estado electrónico 2Ag no visible por absorción (la transición  $1Ag \rightarrow 2Ag$  es dipolo prohibida) y que sin embargo sería el responsable según estos autores de la emisión al convertirse en el primer estado excitado en estos sistemas al aumentar la cadena poliénica.

En esta comunicación presentaremos varios razonamientos teórico / experimentales que nos llevan a concluir que el famoso modelo de Hudson & Kohler que es actualmente ampliamente aceptado por la comunidad científica debe ser revisado.<sup>2,3</sup>

1. B.S. Hudson, y B.E. Kohler, Chem. Phys. Letters, 14, 299 (1972); Annu. Rev. Phys. Chem. 25, 437 (1974); in Excited States, E.C. Lim Ed.; Academic, New York, Vol. 6, pp1 (1982).

2. J. Catalán, J. Chem. Phys., en prensa.

3. J. Catalán y J. L.G. de Paz, sometido a publicación.



## ESTUDIO DE LA FOTORREACCIÓN ENTRE EL 2-BENZOILTIOFENO Y EL FENOL O INDOL

**Raquel E. Galian,<sup>a</sup> Julia Pérez-Prieto,<sup>a</sup> Miguel Angel Miranda,<sup>b</sup> Francisco Bosca<sup>b</sup>**

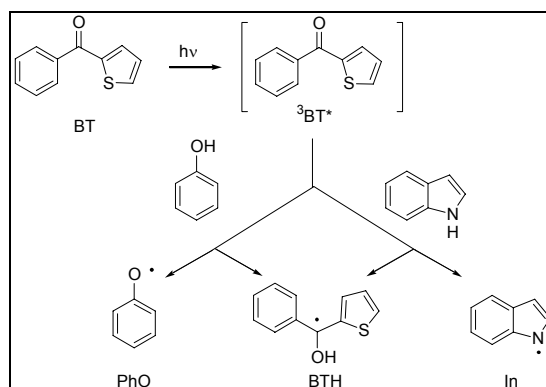
<sup>a</sup>Departamento de Química Orgánica/ICMOL, Universidad de Valencia, Vicent Andrés Estellés s/n, Burjassot, 46100 Valencia.

<sup>b</sup>Departamento de Química/ITQ, Universidad Politécnica de Valencia, Camino de Vera s/n, 46022 Valencia.

Con el fin de comprender el mecanismo de fotorreducción del 2-benzoiltiofeno (BT) en presencia de fenol o indol se realizaron estudios de fotólisis de destello láser y de productos, así como cálculos teóricos (DFT). Los experimentos de resolución temporal demuestran la formación de los radicales cetilo (BTH), fenoxi (PhO) e indolilo (In) con un rendimiento cuántico cercano a 1 (Fig.1). Sin embargo, se observan pequeñas conversiones de los reactivos de partida después de tiempos largos de irradiación, lo que indica una rápida recombinación de los pares radicalarios para dar lugar a los compuestos de partida.

La dependencia de las constantes de velocidad de la desactivación del estado triplete del BT con el disolvente, junto con los estudios teóricos indican diferencias importantes en el mecanismo de reacción para el fenol e indol. Así, los datos para el fenol indican la formación de un excíplejo enlazado por puente de hidrógeno BT...HOPh donde se produce una transferencia concertada del electrón y protón dando lugar al par radicalario BTH...OPh. Sin embargo, en el caso del indol la transferencia electrónica precede la protónica.

Los productos de acoplamiento cruzado fueron aislados, caracterizados en la irradiación preparativa. Las estructuras de los productos fueron confirmadas mediante síntesis alternativa.



**Fig.1:** Radicales formados en la desactivación del triplete del BT en presencia de fenol e indol.

*Agradecimientos:* agradecemos a la Generalitat Valenciana y al Ministerio de Ciencia y Tecnología el apoyo a este trabajo mediante los proyectos: GV00-020-2 y BQU2002-00377. R.E.G agradece al Ministerio de Educación Cultura y Deporte la beca post-doctoral otorgada.

## ESTUDIO DE LA SELECTIVIDAD Y MECANISMO DEL ACOPLAMIENTO FOTORREDUCTIVO DE IMINAS

Pedro J. Campos,<sup>a</sup> Hermenegildo García,<sup>b</sup> María Ortega<sup>a</sup> y Miguel A. Rodríguez<sup>a</sup>

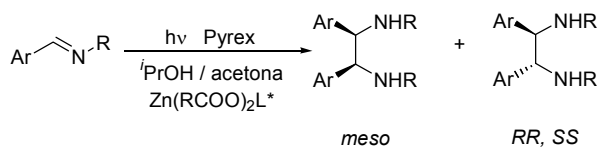
<sup>a</sup>Departamento de Química, Universidad de La Rioja, Madre de Dios, 51, 26006 Logroño, España. pedro.campos@dq.unirioja.es

<sup>b</sup>Instituto de Tecnología Química UPV-CSIC, Universidad Politécnica de Valencia, Camino de la Vera, s/n, 46071 Valencia, España. hgarcia@qim.upv.es

La reacción de acoplamiento reductivo de iminas con metales de transición<sup>1</sup> es una metodología habitual en la síntesis de 1,2 diaminas vecinales, compuestos importantes por sus propiedades biológicas y farmacoquímicas,<sup>3</sup> así como por sus aplicaciones en síntesis orgánica.<sup>3</sup>

El estudio de la reacción de acoplamiento fotorreductivo de iminas<sup>4</sup> realizado por nuestro grupo de investigación permitió proponer una nueva metodología para la obtención de una gran variedad de 1,2 diaminas, así como realizar una propuesta mecanística capaz de explicar los hechos experimentales observados. Estos compuestos se obtuvieron como mezcla de las correspondientes formas *meso* y el par de enantiómeros *RR*, *SS*.

En el presente trabajo, y con el objeto de desarrollar al máximo las posibilidades sintéticas de la reacción, se estudió aumentar la selectividad mediante el empleo de catalizadores quirales, metodología habitual en el caso de procesos térmicos pero no así en reacciones fotoquímicas.



En este contexto, se han sintetizado y probado una serie de complejos metálicos de zinc, cadmio, cobre y cobalto en la reacción de acoplamiento de la *N*-terc-butilbenzaldimina. De éstos, únicamente los compuestos derivados de zinc conducen a las correspondientes diaminas, obteniéndose preferentemente las diaminas *meso* en moderado rendimiento.

Por otro lado, estudios mecanísticos indican que la especie intermedia implicada en la reacción de fotorreducción es de naturaleza radicalaria, la cual se genera a partir de un estado excitado triplete de la imina. En este sentido, se han realizado experimentos de fotólisis de destello con el objeto de detectar y caracterizar los intermedios postulados en el mecanismo de esta reacción.

*Agradecimientos.* Al Ministerio de Ciencia y Tecnología (BQU2001-1625), a la Universidad de La Rioja y a la Comunidad Autónoma de la Rioja por su financiación.

1. Ejemplos más recientes: R. Annunziata, M. Benaglia, M. Caporale, L. Raimondi. *Tetrahedron: Asymmetry*. **2002**, 13, 2727. S. Talukdar, A. Banerji. *J. Org. Chem.* **1998**, 63, 3468. B. Hatano, A. Ogawa, T. Hirao. *J. Org. Chem.* **1998**, 63, 9421.

2. D. Lucet, T. Le Gall, C. Mioskowski. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1998**, 37, 2581.

3. Y. L. Bennani, S. Hanessian. *Chem. Rev.* **1997**, 97, 3161.

4. P. J. Campos, J. Arranz, M. A. Rodríguez. *Tetrahedron* **2000**, 56, 7285.

## NUEVOS LASERES POLIMERICOS DE ESTADO SOLIDO, EFICIENTES Y ALTAMENTE ESTABLES, BASADOS EN COMPLEJOS DIPIRROMETENO.BF<sub>2</sub> MODIFICADOS

M. Alvarez,<sup>a</sup> F. Amat-Guerri,<sup>b</sup> A. Costela,<sup>a</sup> I. García-Moreno,<sup>a</sup> C. Gómez,<sup>a</sup> M. Liras<sup>b</sup> y R. Sastre<sup>c</sup>

<sup>a</sup>Instituto de Química Física "Rocasolano", CSIC, Serrano 119, 28006 Madrid, España. acostela@iqfr.csic.es

<sup>b</sup>Instituto de Química Orgánica, CSIC, Juan de la Cierva 3, 28006 Madrid, España.

<sup>c</sup>Instituto de Ciencia y Tecnología de Polímeros, CSIC, Juan de la Cierva 3, 28006 Madrid, España.

El desarrollo de láseres de colorante en estado sólido, donde un colorante adecuado se incorpora en matrices poliméricas o cristalinas, es un área de investigación muy activa,<sup>1</sup> puesto que estos sistemas tienen gran número de aplicaciones potenciales en campos diferentes, tales como medicina, detección remota o espectroscopía. En particular, el uso de polímeros como materiales hospedadores para colorantes láser ofrece ventajas significativas, tales como una elevada homogeneidad óptica, buena compatibilidad química con los colorantes orgánicos y la posibilidad de controlar parámetros tales como polaridad o viscoelasticidad del medio.

El rendimiento láser de los colorantes orgánicos está limitado en última instancia por la absorción triplete-triplete en la región espectral de emisión del láser. Los complejos dipirrometeno.BF<sub>2</sub> son una familia de colorantes orgánicos, desarrollados a finales de los años ochenta, caracterizados por una absorción triplete-triplete reducida. Son compuestos polares, con un elevado rendimiento cuántico de fluorescencia, que emiten radiación láser eficientemente, tanto en disolución líquida como incorporados en matrices sólidas.<sup>1-3</sup>

En estudios previos se encontró que, en disolución líquida, existía una fuerte dependencia de las propiedades láser y fotofísicas de estos colorantes con su estructura molecular.<sup>4</sup> En consecuencia, y en un intento de desarrollar colorantes láser más eficientes y fotoestables, procedimos a sintetizar análogos del colorante comercial conocido como pirrometeno 567 (PM567), donde se mantiene el cromóforo del PM567, difiriendo en el sustituyente en posición 8 o en los sustituyentes en posiciones 2 y 6. Aquí presentamos los resultados del estudio de las propiedades fotofísicas y láser de los nuevos colorantes tanto en disolución líquida como incorporados (disueltos o copolimerizados) en matrices poliméricas, utilizando tanto polímeros lineales como entrecruzantes, con diferentes grados de funcionalización. Los nuevos materiales exhibieron en general emisión láser con eficiencias y fotoestabilidades muy superiores a las de los colorantes comerciales de la misma familia, demostrando que la introducción de modificaciones químicas adecuadas en las moléculas dipirrometénicas y la elección correcta de la matriz polimérica pueden dar lugar a láseres de colorante en estado sólido tan eficientes y estables como para ser una alternativa real a los láseres de colorante usuales de estado líquido.

1. A. Costela, I. García-Moreno y R. Sastre. *Handbook of Advanced Electronic and Photonic Materials and Devices*. Ed. H.S. Nalwa, vol. 7. Academic Press, San Diego, 2001, p. 161-208.

2. A. Costela, I. García-Moreno, C. Gómez, O. García y R. Sastre. *J. Appl. Phys.* **2001**, *90*, 3159.

3. M. Ahmad, T.A. King, D. Ko, B.H. Cha, y J. Lee. *Opt. Commun.* **2002**, *203*, 327.

4. T.López Arbeloa, F. López Arbeloa, I. López Arbeloa, I. García-Moreno, A. Costela, R. Sastre y F. Amat-Guerri. *Chem. Phys. Lett.* **1999**, *299*, 315.

O-8

**LIMPIEZA DE CHAPAPOTE ADHERIDO A SUPERFICIES DE  
PIEDRAS Y ROCAS:  
AGUA OXIGENADA, METALES Y LUZ**

**Úrsula Balduzzi, José Luis Bourdelande, Raúl Herance y Jordi Marquet**

*Química Orgànica, Departament de Química, Universitat Autònoma de Barcelona,  
E-08193 Cerdanyola del Vallés, Barcelona. Jose Luis.bourdelande@uab.es*

La comunicación está relacionada con la contaminación por fuel sufrida por el litoral español a raíz del hundimiento del buque “Prestige” frente a las costas de Galicia en Noviembre de 2002. Gran parte del chapapote depositado en las playas puede ser retirado manualmente. No obstante, una pequeña proporción del mismo queda cubriendo las piedras y las rocas en forma de película que permanecerá contaminando sus superficies a lo largo de varios lustros. Nuestro equipo ha explorado varias aproximaciones para la separación de esa capa con resultados esperanzadores en algún caso. Se ha evaluado el efecto de reactivos como colorantes, agua oxigenada y sales metálicas. Se comentarán las condiciones que permiten la separación de la película de chapapote y su dependencia de la luz y de las concentraciones de los reactivos.

## BIPHASIC PHOTOCATALYSTS FOR COLOR BLEACHING IN WASTE WATERS

**Cláudia Gomes da Silva, Joaquim Luís Faria**

*Laboratório de Catálise e Materiais / Departamento de Engenharia Química – Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, Rua Dr. Roberto Frias 4200-465 Porto, Portugal*

We report the photochemical and photocatalytic elimination of color in water solutions containing different types of azo dye preparations, known to be very persistent in heavy colored textile waters. The pure photochemical process under ultraviolet irradiation (253.7 nm) was confirmed to be very efficient for low levels of contamination, but a considerable loss of performance was perceived as the concentration of dyestuff increased. For more concentrated solutions the photocatalytic degradation was achieved by means of an added titanium dioxide (TiO<sub>2</sub>) semiconductor mixed with different types of activated carbons (AC1-9) in suspension.<sup>1</sup> It was observed that the presence of the activated carbon enhanced the photoefficiency of the titanium dioxide catalyst. The magnitude of the effect was quantified in terms of a synergy effect (R, as defined in the literature).

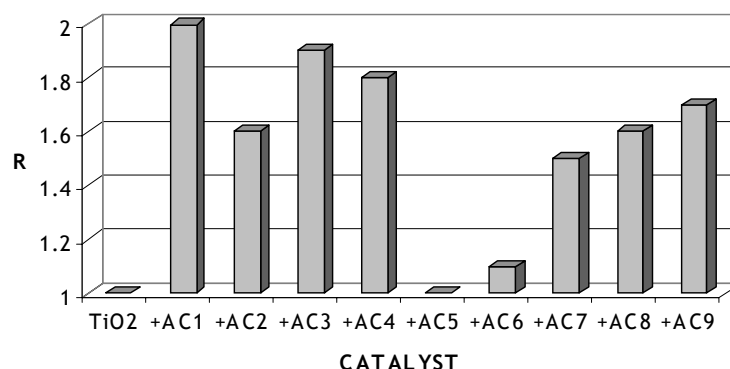


Figure 1 – Synergy factor (R) observed in the photocatalytic experiments using mixtures of TiO<sub>2</sub> and different types of activated carbons (ACi)

The results are discussed in terms of the TiO<sub>2</sub> photosensitization by the activated carbon.

*Acknowledgements.* Supported by Fundação para a Ciência e a Tecnologia, Programa Operacional Ciência, Tecnologia, Inovação / Fundo Europeu para o Desenvolvimento Regional (project POCTI/EQU/33401/2000) and Programa de Financiamento Plurianual (grant POCTI/1181/2003).

1. C. G. Silva and J. L. Faria. *J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry*. **2003**, 155, 133.

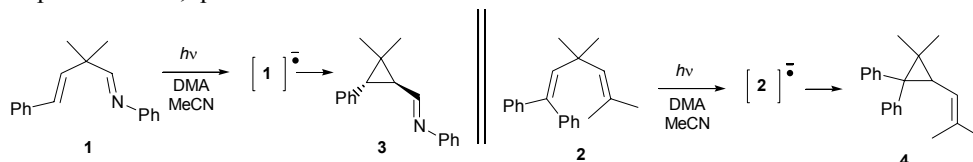
## O-10

## REACTIVIDAD FOTOQUÍMICA DE COMPUESTOS CARBONÍLICOS $\beta,\gamma$ -INSATURADOS via ANIONES-RADICALES

**Diego Armesto, Maria J. Ortiz, Antonia R. Agarrabeitia y Mar Martín-Fontecha**

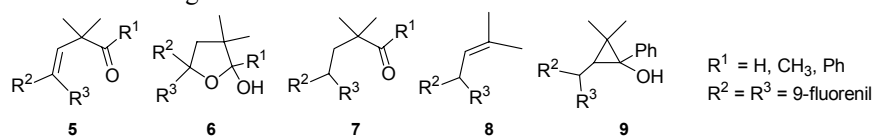
*Departamento de Química Orgánica, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Complutense, 28040-Madrid. España. darmesto@quim.ucm.es*

Las reacciones de transposición di- $\pi$ -metano (DPM) han estado consideradas durante muchos años como el paradigma de procesos que transcurren exclusivamente a través del estado excitado.<sup>1</sup> Sin embargo, los resultados recientemente obtenidos por nuestro grupo de investigación, han modificado drásticamente esta idea. Así, se han descrito las primeras reacciones de transposición DPM, 2-aza-di- $\pi$ -metano (2-ADPM) y 1-aza-di- $\pi$ -metano (1-ADPM) a través de cationes-radicales como intermedios en estado fundamental.<sup>2,3</sup> Además, la irradiación del 1-aza-1,4-dieno **1** y del 1,4-dieno **2**, utilizando *N,N*-dimetilanilina (DMA) como sensibilizador donador de electrones conduce a la formación de los correspondientes derivados ciclopropánicos **3** y **4** resultantes de una transposición 1-ADPM y DPM, respectivamente, que transcurren vía aniones-radicales como intermedios.<sup>4</sup>



Teniendo en cuenta estos antecedentes, nos hemos planteado el estudio de la reactividad de una serie de compuestos carbonílicos  $\beta,\gamma$ -insaturados en presencia de DMA. Los compuestos elegidos han sido los derivados del fluoreno **5**. La irradiación del aldehído y la metilcetona conduce a los correspondientes hemiacetales cíclicos **6** y a los derivados hidrogenados **7**. Estos compuestos resultan de la evolución del anión-radical del doble enlace C-C, mientras que, en la irradiación de la fenilcetona se aíslan además el alqueno **8** y el ciclopropano **9**. La formación de ambos productos se justifica a partir del anión-radical centrado en el grupo carbonilo. Cabe destacar que la obtención del alqueno **8** representa el primer ejemplo de reacción Norrish Tipo I via aniones-radicales.

Estos resultados abren nuevas líneas de investigación en el área de la reactividad fotoquímica de compuestos carbonílicos  $\beta,\gamma$ -insaturados. Otros resultados de interés serán presentados en el Congreso.



1. Zimmerman, H. E.; Armesto, D. *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 3065-3112 and references cited herein.
2. Armesto, D.; Caballero, O.; Amador, U. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 12659-12660.
3. Armesto, D.; Ortiz, M. J.; Agarrabeitia, A. R.; Aparicio-Lara, S.; Martín-Fontecha, M.; Liras, M.; Martínez-Acazar, P. *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 9397-9405.
- 4.- Armesto, D.; Ortiz, M. J.; Agarrabeitia, A. R.; Martín-Fontecha, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 9920-9921.

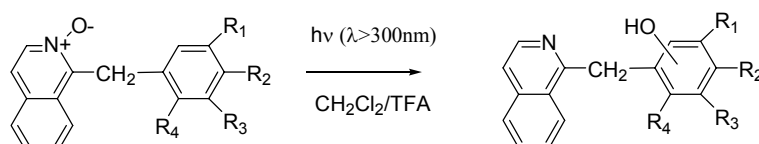
## MECANISMOS Y REGIOSELECTIVIDAD DE LAS FOTOHIDROXILACIONES EN SISTEMAS ACEPTOR-DADOR BASADOS EN ACEPTORES N-ÓXIDOS DE ISOQUINOLINA

**Daniel Collado, Rafael Suau y Ezequiel Pérez-Inestrosa**

*Departamento de Química Orgánica, Facultad de Ciencias, Universidad de Málaga, E-29071 Málaga, España.*

Las reacciones fotoquímicas de los derivados N-óxidos de azanaftalenos pueden dividirse en dos grandes grupos, reacciones de transposición y N-desoxigenación.<sup>1</sup> La primera implica el estado excitado singlete del derivado azanaftaleno mientras la segunda involucra el estado triplete. Se conocen igualmente reacciones de transferencia de oxígeno intra e intermolecular a moléculasceptoras de oxígeno.

En esta comunicación presentamos los estudios realizados en una serie de compuestos caracterizados por poseer sistemas aceptor-dador en los que el componente aceptor es un anillo N-óxido de isoquinolina y el componente dador es un anillo bencénico unidos por un puente CH<sub>2</sub>.



- 1.- R<sub>1</sub>=R<sub>2</sub>=R<sub>3</sub>=R<sub>4</sub>= H
- 2.- R<sub>1</sub>=R<sub>2</sub>=R<sub>3</sub>=H; R<sub>4</sub>= OMe
- 3.- R<sub>1</sub>=R<sub>2</sub>= R<sub>4</sub>= H; R<sub>3</sub>=OMe
- 4.- R<sub>1</sub> =R<sub>3</sub>=R<sub>4</sub>= H; R<sub>2</sub>=OMe
- 5.- R<sub>1</sub> =R<sub>4</sub>= H; R<sub>2</sub>=R<sub>3</sub>=OMe
- 6.- R<sub>4</sub>= H; R<sub>1</sub>=R<sub>2</sub>=R<sub>3</sub>=OMe

En medio ácido, estos sistemas presentan un estado de transferencia de carga emisivo como consecuencia de una transferencia de electrón fotoinducida desde el componente dador. La transferencia de carga genera un catión-radical en el anillo dador. El máximo de la emisión observada se ve influenciado por el número de sustituyentes metoxilo en el componente dador.

Así mismo, la fotoquímica de estos sistemas se ve modificada por la transferencia electrónica. No se aprecian reacciones de transposición y sí reacción de transferencia de hidroxilo al anillo bencénico. La transferencia electrónica provoca la escisión del enlace N-O generando un radical hidroxilo capaz de acoplarse en el anillo dador. Nuestros estudios revelan que este es un proceso no concertado y posee una regioselectividad acorde con la distribución electrónica resultante del catión-radical generado en el anillo dador.<sup>2</sup>

1. A. Albini, S. Pietra, *Heterocyclic N-oxides*, CRC Press: Boca Raton, 1991.
2. D. Collado, E. Perez-Inestrosa, R. Suau, *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 3574-3584.

## INTERACCION DEL ESTADO EXCITADO TRIPLETE DE DERIVADOS DE BENZOFENONA CON TIMIDINA: TRANSFERENCIA DE ENERGIA Y TRANSFERENCIA ELECTRÓNICA FRENTE A PATERNO-BUCHI

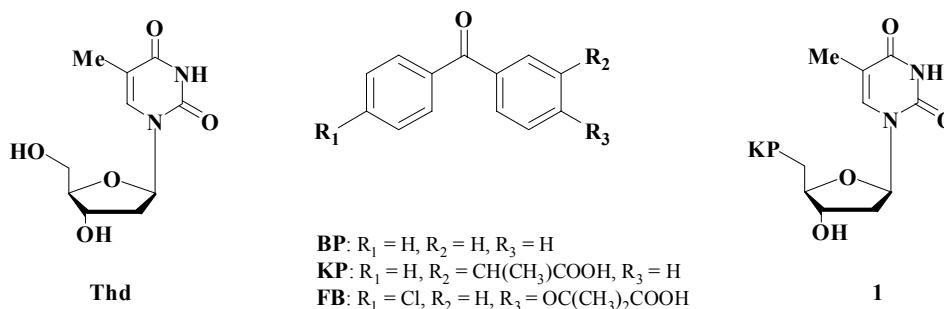
**Susana Encinas, Noureddine Belmadoui, Maria J. Climent y Miguel A. Miranda**

*Instituto de Tecnología Química/Departamento de Química, Universidad Politécnica de Valencia, Avda los Naranjos s/n, 46022 Valencia, España. sencinas@qim.upv.es*

En los últimos 20 años se ha prestado gran atención a la fotoquímica del ADN y de sus constituyentes, especialmente a la dimerización pirimidínica mediada desde el triplete. Sin embargo, el mecanismo del proceso de fotosensibilización por cetona de la timidina no está todavía clarificado.

Se ha demostrado que existe una desactivación eficiente del triplete de la benzofenona por timidina ( $k_q = 1.4 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ )<sup>1</sup> la cual ha sido explicada tanto por un mecanismo de transferencia electrónica como de transferencia de energía.<sup>2</sup> Ambos procesos son energéticamente improbables en el nucleósido aislado, aunque podrían tener lugar en el ADN, debido a que tanto el potencial de ionización como la energía de triplete de la base timina disminuyen para el biopolímero.

En el actual trabajo, se determinarán los procesos intermoleculares fotoinducidos que tienen lugar entre la timidina (Thd) y el estado excitado triplete de varios derivados de benzofenona (BP). Es conocido que tanto el antiinflamatorio ketoprofeno (KP) como el fármaco hipolipidémico ácido fenofibrico (FB) promueven daño al ADN a través de ruptura oxidativa de las cadenas nucleicas y por formación de dímeros ciclobutánicos de timina.<sup>3</sup> El presente estudio fotofísico y fotoquímico incluye ambos fármacos, así como dos diadas sintéticas en las cuales el sensibilizador ketoprofeno está unido covalentemente al nucleósido timidina en dos posiciones diversas del azúcar (la estructura **1** muestra una de las diadas). El proceso principal que se observa en estos sistemas es la formación de oxetanos,<sup>4</sup> en lugar de la transferencia electrónica o de energía.



*Agradecimientos.* S. E. agradece al MCyT el programa Ramón y Cajal.

1. I. G. Gut, P. D. Wood y R. W. Redmond. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 2366.
2. T. Delatour, T. Douki, C. D'Ham y J. Cadet. *J. Photochem. Photobiol. B: Biol.* **1998**, *44*, 191.
3. V. Lhiaubet, N. Paillous y N. Chouini-Lalanne. *Photochem. Photobiol.* **2001**, *74*, 670.
4. A. Joseph, G. Prakash y D. E. Falvey. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 11219.

## LASER-INDUCED LUMINESCENCE OF BENZOPHENONE INCLUDED INTO *O*-PROPYLATED *p*-*tert*-BUTYLCALIX[4]ARENES. A DIFFUSE REFLECTANCE STUDY

**Luís F. Vieira Ferreira,<sup>\*,a</sup> Margarida R. Vieira Ferreira,<sup>b</sup> José P. Da Silva,<sup>a,c</sup> Isabel F. Machado,<sup>a</sup> Anabela S. Oliveira,<sup>a</sup> José V. Prata<sup>b</sup>**

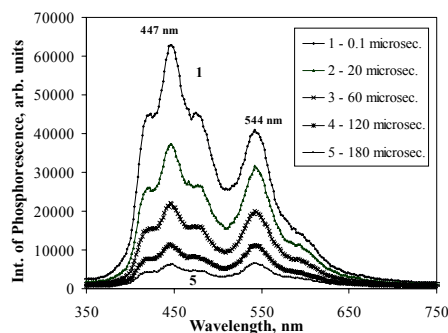
<sup>a</sup>Centro de Química-Física Molecular - Complexo I, Instituto Superior Técnico, Av. Rovisco Pais, 1049-001 Lisboa, Portugal. [luisfilipevf@ist.utl.pt](mailto:luisfilipevf@ist.utl.pt)

<sup>b</sup>Secção de Química Orgânica, DEQ, Instituto Superior de Engenharia de Lisboa, R. Conselheiro Emídio Navarro, 1950-062 Lisboa, Portugal. [mferreira@deq.isel.ipl.pt](mailto:mferreira@deq.isel.ipl.pt)

<sup>c</sup>FCT, Universidade do Algarve, Campus de Gambelas, 8005-039 Faro. Portugal. [jpsilva@ualg.pt](mailto:jpsilva@ualg.pt)

In this communication we present a diffuse reflectance laser flash-photolysis (DRLFP) and time resolved laser induced luminescence (LIL) study of solid powdered samples of benzophenone (BZP) included into *p*-*tert*-butylcalix[4]arene (CLX[4]) and *O*-propylated derivatives (Pr<sub>n</sub>CLX[4], n=2, 3 and 4). DRLFP, LIL and ground-state diffuse reflectance absorption spectroscopy are relatively new techniques that can be applied to study opaque and crystalline systems.<sup>1,2</sup> These solid state photochemical methods have recently been applied by our group to study several organic compounds adsorbed onto different hosts such as CLX[n], (n=4, 6 and 8).<sup>3</sup>

Experimental evidence will be presented here, showing the occurrence of a photochemical reaction of the guest (BZP) with all the hosts (Pr<sub>n</sub>CLX[4], n=2, 3 and 4), leading to the formation of an  $\alpha$ -diketone, which is responsible for the novel emission detected in these inclusion complexes. This latter compound exhibits room temperature phosphorescence in the millisecond time scale.



**Fig. 1.** Laser induced room temperature phosphorescence emission spectra from air equilibrated samples of BZP/di-*O*-propyl-*p*-*tert*-butylcalix[4]arene inclusion complex (molar ratio 1:2.5) obtained with a 20 ms gate width.

1. Rego, A.M.B.; Vieira Ferreira, L.F. in "Handbook of Surfaces and Interfaces of Materials", Vol. 2, Ed. H. S. Nalwa, Acad. Press, 2001, p. 275-313.

2. Wilkinson, F.; Kelly, G.P. in "Handbook of Organic Photochemistry", Vol. 1, Ed. J. C. Scaiano, CRC Press, Boca Raton, Chap. 12, 1989, p. 293-314.

3. a) Vieira Ferreira, L.F.; Machado, I.; Oliveira, A.S.; Vieira Ferreira, M.R.; Da Silva, J.P.; Moreira, J.C. *J. Phys. Chem. B* **2002**, 106, 12584-12593. b) Vieira Ferreira, L.F.; Vieira Ferreira, M.R.; Oliveira, A.S.; Moreira, J.C. *J. Photochem. Photobiol., A:Chem.* **2002**, 153, 11-18. c) Vieira Ferreira, L.F.; Vieira Ferreira, M.R.; Oliveira, A.S.; Branco, T.J.F.; Prata, J.V.; Moreira, J.C. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2002**, 4, 204-210.

## ULTRAFAST PHOTOINDUCED TWISTING MOTION IN NANOCAVITIES

J. Angel Organero, A. Douhal\*

Departamento de Química Física, Sección de Químicas, Facultad de Ciencias del Medio Ambiente, Universidad de Castilla-La Mancha, Avenida Carlos III, S. N., 45071, Toledo, Spain. [abderrazzak.douhal@uclm.es](mailto:abderrazzak.douhal@uclm.es)

Recently, we have shown in several reports how the confinement can tune the spectroscopy and dynamics of excited molecules.<sup>1-5</sup> In this communication, we report on time-resolved emission studies of 1'-hydroxy-2'-acetonaphthone (HAN) in nanocavities.<sup>6,7</sup>

HAN undergoes a photoinduced intramolecular proton-transfer reaction and a twisting motion of the protonated acetyl group giving birth to keto rotamers (KR\*) in  $S_1$ . In water solutions, proton transfer in the enol (E\*) structure and a subsequent internal rotation in the formed keto-type tautomer (K\*) occur in few of tens of ps, to give birth to solvated rotamers (KR\*), having lifetime in the ns-time scale. When caging HAN in nanocavities, the dynamics of twisting motion is greatly affected and the channel leading to KR\* can be closed. In a larger caging cavity, the fast component of the anisotropy decay becomes shorter while the slow one becomes longer. To elucidate the experimental observation, we used the results of ab-initio calculations at  $S_0$  and  $S_1$  states in gas phase.<sup>8</sup> The results show the importance of confinement on the ultrafast dynamics and spectroscopy of encapsulated molecules.<sup>9</sup> We believe that the findings are relevant to several fields in molecular science for potential technological applications (photonics, cosmetics, phototherapy, etc).

*Acknowledgment.* This work was supported by the Consejería de Ciencia y Tecnología (JCCM) and MCYT of Spain through projects PAI-02-004, PB98-0310 and MAT2002-01829.

1. C. R. Mateo and A. Douhal, "A Coupled Proton-transfer and Twisting-motion Fluorescence Probe for Lipid Bilayers", Proc. Natl. Acad. Sci. USA, Vol. 95, 7245-7250 (1998).
2. A. Douhal, T. Fiebig, M. Chachisvilis, A. H. Zewail, J. Phys. Chem. A 1998, 102, 1657.
3. I. García-Ochoa, M. A. Díez López, M. H. Viñas, L. Santos, E. Martínez Ataz, F. Amat-Guerri and A. Douhal, "Probing Hydrophobic Nanocavities in Chemical and Biological Systems with a Fluorescent Proton-transfer Dye", Chemistry, A Eur. J. 5 (3), 897-901 (1999).
4. D. Zhong, A. Douhal and A.H. Zewail, "Femtosecond Studies of Protein-Ligand Hydrophobic Binding and Dynamics: Human Serum Albumin", Proc. Natl. Acad. Sci. (USA) 97, 14052-14055 (2000).
5. A. Douhal, "Femtochemistry in Nanocavities" en "Femtochemistry" F.C. De Schryver, S. De Feyter, G. Schweitzer (Edits.), Wiley-VCH, Chapt. 15, 267-279 (2001).
6. J. A. Organero, L. Santos, A. Douhal " Breaking, Making and Rotating Chemical Bonds in Nanocavities", in "Femtochemistry and Femtobiology: Ultrafast Dynamics in Molecular Science", A. Douhal, J. Santamaria (Edits.), World Scientific (Singapore), 2002, p. 225-233, ISBN: 981-02-4866-0.
7. J. A. Organero, M. Moreno, L. Santos, J. M. Lluch, A. Douhal, J. Phys. Chem. A, 2000, 104, 8424
8. J. A. Organero, L. Tormo, A. Douhal, Chem. Phys. Lett. 2002, 363, 409-414.
9. A. Douhal, Science, 1997, 276, 221.

## ESTUDIOS FOTOFÍSICOS Y FOTOQUÍMICOS DE COLORANTES FENOXACÍNICOS

**L. Villegas, M.V. Encinas**

*Facultad de Química y Biología, Universidad de Santiago de Chile, Santiago, Chile.*

La resazurina es un colorante fenoxacínico de amplio uso en sistemas biológicos. Estos usos se basan principalmente en la reducción del colorante, que cambia su color de azul a rosa, como consecuencia de la fotodeoxigenación del grupo N-óxido para dar la resorufina. Con el fin de obtener información sobre el mecanismo de reducción de la resazurina y extender el uso de estos colorantes en la caracterización de sistemas biológicos, en este trabajo se estudió el efecto del solvente sobre las propiedades espectroscópicas de los colorantes y la desactivación de los estados electronicamente excitados por compuestos de interés biológico, amino ácidos y bases del DNA.

El espectro de absorción y de emisión de la resazurina y resorufina presenta importantes corrimientos con el solvente. Estos cambios se analizaron en función de las propiedades solvatocrómicas de los solventes. Las diferentes correlaciones muestran que en el caso de la resazurina los parámetros que afectan las propiedades espectrales son la polarizabilidad y la habilidad de formar enlace de hidrógeno del solvente. En tanto, en la resorufina el último parámetro es el que controla los corrimientos espectrales.

La velocidad de interacción del estado singlete de los colorantes con amino ácidos y bases del DNA es altamente dependiente del potencial de oxidación del desactivante. La desactivación por compuestos de bajo potencial de oxidación, triptófano, etilfenol, metionina, guanosina y adenina es controlada por difusión. La interacción con los amino ácidos aromáticos, guanosina y adenosina conduce a la formación de complejos en estado fundamental con altas constantes de asociación.

Experimentos de fotólisis de pulso permitieron caracterizar el estado triplete electronicamente excitado de los colorantes. En ambos casos el triplete es desactivado por protones dando la especie protonada en los oxígenos fenoxacínicos. Esta forma presenta una débil absorción en la región de 300-360 nm y 640-750 nm. El estado triplete de la forma aniónica es desactivado por amino ácidos y bases de DNA de bajo potencial de ionización. La constante de velocidad para la desactivación de la resazurina por triptofano es controlada por difusión, para el etilfenol es 100 veces menor. En ambos casos se forma el radical anión del colorante, con un pK de deprotonación de 9.1.

La fotodeoxigenación de la resazurina se encontró ser eficiente solo en la presencia de la cisteína. La reacción ocurre aun en ausencia de luz. La deoxigenación en presencia de triptofano y guanosina es mucho menor y ocurre solo en presencia de luz. La irradiación de la resorufina en la presencia de estos compuestos también conduce al fotoconsumo del colorante con la pérdida de su aromaticidad.

*Agradecimientos.* Este trabajo fue financiado por FONDECYT # 1030003.



**COMUNICACIONES EN CARTEL**

**COMUNICAÇÕES EM PAINEL**



**MELANOMA CUTÁNEO Y LA LUZ. ESTUDIO PRELIMINAR**

**Manuel J. Cruces, Ángeles Flórez, Elena Rosón, Ignacio García-Doval, M<sup>a</sup> Teresa Abalde, Carlos Feal, Carlos de la Torre, Alberto Conde**

*Servicio de Dermatología, Hospital Provincial, CHOP, Pontevedra, España.  
Manuel.cruces.prado@sergas.es*

**Introducción:** la incidencia de melanoma cutáneo ha aumentado de forma considerable en las últimas décadas<sup>1</sup>. Su importancia radica en que es uno de los tumores cutáneos más letales. Su relación con la exposición solar es controvertida<sup>2-3</sup>.

**Objetivo:** estudiar la relación entre la dosis eritematosa mínima (MED) y el melanoma cutáneo.

**Métodos:** se realizó estudio de la MED en 24 pacientes con melanoma (14 melanomas de extensión superficial, 6 melanomas nodulares, 3 melanomas lentiginosos acrales y 1 lentigo maligno melanoma). El grupo control estaba formado por 160 pacientes psoriásicos. Se utilizó una cabina Waldmann 7001K (longitud de onda 310-315 nm), con una intensidad de radiación de 4,9 mw/cm<sup>2</sup>. Método estadístico empleado: t-Student para comparar dos grupos, ANOVA para comprobar varios grupos. Se consideran significativos valores de p<.05.

**Resultados:** media aritmética de la MED (mMED) para el grupo control: 0,85 J/cm<sup>2</sup>. mMED para los 24 pacientes con melanoma: 0,81 J/cm<sup>2</sup> (t-Student, p=0.36). Desglosando este último grupo en los diferentes tipos anatomoclínicos, y utilizando como estudio exploratorio un test de Dunnett de comparaciones múltiples con el grupo control no obtuvimos diferencias significativas, con los siguientes resultados:

- melanoma de extensión superficial: m 0,92 J/cm<sup>2</sup> (Intervalo de confianza del 95% para la diferencia con el grupo control (IC95%): -0.12 a 0.30 J/cm<sup>2</sup>).
- melanoma nodular: m 0,60 J/cm<sup>2</sup> IC95% -0.55 a 0.07 J/cm<sup>2</sup>.
- melanoma lentiginoso acral: m 0,73 J/cm<sup>2</sup> IC95% -0.54 a 0.33 J/cm<sup>2</sup>.
- léntigo maligno melanoma: m 0,8 J/cm<sup>2</sup> IC95% -0.79 a 0.72 J/cm<sup>2</sup>.

**Discusión:** los estudios realizados hasta la fecha analizando la relación de la MED con el melanoma cutáneo son escasos y han mostrado resultados contradictorios.<sup>1-2</sup> En nuestro estudio observamos que no existe diferencia al comparar el grupo control con el total de los pacientes con melanoma, ni entre el grupo control y los diferentes subgrupos de melanoma. Estos datos preliminares parecen indicar que la luz solar (al menos en lo referente a la longitud de onda estudiada), no puede ser considerada un factor etiológico determinante en el melanoma cutáneo.

1. A. Flórez, M.J. Cruces. Melanoma epidemic: True or false?. *Int J Dermatol* (en prensa).
2. H. Beitr, U. Ringborg, G. Wennersten, B. Lagerlof. Furtehr evidence for increased light sensitivity in patients with malignant melanoma. *Br J Dermatol*. **1981**,104,289-294.
3. Galosi A, Plewig G, Przybilla B, Dorn M, Braun-Falco O. UV-ray sensitivity of patients with malignant melanoma. *Hautarzt*. **1985**,36,449-452.

## FOTOGENOTOXICIDAD DE ALGUNOS PRODUCTOS NATURALES: ACEITES ESENCIALES

**F. Bakkali,<sup>ab</sup> D. Averbeck,<sup>b</sup> S. Averbeck<sup>b</sup> Y M. Idaomar<sup>a</sup>**

<sup>a</sup>*Institut Curie-recherche, UMR 2027 CNRS, LCR-28V CEA, centre universitaire d'Orsay, Orsay, France F-91405. bfadil2003@hotmail.com*

<sup>b</sup>*Université Abdelmalek Essaâdi, Faculté des Sciences, Laboratoire de BCM, Tétouan Maroc*

La levadura *Saccharomyces cerevisiae* es un modelo biológico muy apropiado por la evaluación de la actividad fototóxica y fotogenotóxica de los compuestos químicos y también de las mezclas naturales. Este microorganismo nos permite de ver si el compuesto analizado o la mezcla tiene un efecto tóxico, mutagénico o recombinogénico en ausencia como en la presencia de la UVA. En este trabajo, hemos analizado estas actividades de tres aceites esenciales de: *Origanum compactum*, *Artemisia herba alba* y de *Coriandrum sativum* y hemos utilizado el 8-MOP como un control positivo.

Los resultados obtenidos muestran que todos los aceites inducen la mutación mitocondrial en la ausencia de UVA, y de una manera elevada en su presencia. En la ausencia de UVA, no hemos encontrado ninguna inducción ni de la mutación reversa ni de la recombinación inter o intragénica de los aceites esenciales de *Origanum compactum* y de *Artemisia herba alba*. Sin embargo, el aceite esencial de *Coriandrum sativum* tiene una actividad recombinogénica (mutaciones TRP+) después del tratamiento con la UVA 365nm (15kj).

Este estudio muestra claramente que la levadura *Saccharomyces cerevisiae* puede ser un modelo muy adaptado para la análisis de las actividades fototóxica y fotogenotóxica de las mezclas naturales.

*Agradecimientos* : este estudio fue financiado en parte por la agencia universitaria de la francofonía

## FOTOFÍSICA DE DERIVADOS DEL COLORANTE DE LASEO PM567 EN DISOLUCIÓN

**Jorge Bañuelos Prieto, Fernando López Arbeloa, Iñigo López Arbeloa**

Departamento de Química Física, Universidad del País Vasco-EHU, Apartado 644, 48080-Bilbao, España. qfbbaprrj@lg.ehu.es

Investigaciones recientes de láseres sintonizables están orientadas hacia la optimización del medio activo, lo que incluye la búsqueda de nuevos colorantes y la incorporación de nuevos soportes. Debido al gran interés tecnológico en el desarrollo de láseres sintonizables en estado sólido, importantes esfuerzos se están realizando para incorporar colorantes de láser en matrices sólidas, incluyendo polímeros.<sup>1</sup>

Los pirrometenos (PM) son una nueva familia de colorantes láser que presentan intensas bandas de absorción y fluorescencia en la región verde-roja del espectro visible, y altos rendimientos cuánticos de fluorescencia. Estos colorantes rinden alta eficiencia láser y fotoestabilidad, lo cual aumenta el rendimiento y tiempo de vida como medio activo de láseres sintonizables. Las propiedades láser de estos colorantes son consecuencia de sus características fotofísicas, y un estudio fotofísico permite predecir las condiciones óptimas para conseguir las mejores prestaciones láser de estos colorantes.<sup>2</sup>

En el presente trabajo se presenta el estudio fotofísico de una serie de derivados del PM567 (R=CH<sub>3</sub> en Fig) con un grupo acetoxi en la posición 8 del cromóforo, y distintas longitudes de cadena de anclaje (Fig). Estos derivados son modelos de otros colorantes con un grupo polimerizable metacrilato al final de la cadena, que pueden incorporarse covalentemente en matrices sólidas de polímeros.

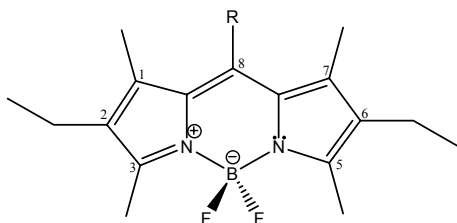


Fig. Estructura molecular de PXC.

PXAc	R = (CH <sub>2</sub> ) <sub>x</sub> OCOCH <sub>3</sub>
P1Ac	X=1
P3Ac	X=3
P5Ac	X=5
P10Ac	X=10
P15Ac	X=15
PAr1Ac	Fenilo (X=1)

Resultados experimentales y cálculos teóricos (a nivel *ab initio*, DFT-B3LYP, y semiempírico, AM1) indican que la presencia del grupo acetoxi al cromóforo provoca un desplazamiento batocrómico en los espectros de absorción y fluorescencia, así como un descenso en el rendimiento cuántico de fluorescencia en el derivado P1Ac. En el resto de derivados las propiedades fotofísicas retoman los valores iniciales del PM567. Estos cambios se atribuyen al efecto inductivo del grupo acetoxi y se descarta cualquier interacción intramolecular del grupo acetoxi con el sistema  $\pi$  del cromóforo. Los ambientes polares/próticos proporcionan las mejores prestaciones láser.

*Agradecimientos.* Este trabajo está financiado por el proyecto MAT2000-1361-C04-02 del CICYT. J.B.P. agradece a UPV-EHU por la concesión de una beca predoctoral.

1. A. Costela et al. *J. Appl. Phys.* **2001**, 90, 3159.

2. F. López Arbeloa et al. *Photochem. Photobiol.* **2003**, 78 (en imprenta, SI-03-04)

## ANISOTROPIA CON LUZ POLARIZADA DE RODAMINA 6G EN PELÍCULAS DELGADAS DE LAPONITA

Virginia Martínez Martínez, Fernando López Arbeloa y Teresa Arbeloa López

Departamento de Química Física, Universidad del País Vasco- EHU, Apartado 644, 48080 Bilbao, España. qbmamav@lg.ehu.es

Las arcillas son aluminosilicatos laminares que pueden formar una estructura tactoidal por apilamiento ordenado de sus láminas. La distribución de estas láminas para arcillas del tipo esmectitas es de unos 13 Å, por lo que estos materiales son sistemas nanoestructurados. La incorporación de compuestos orgánicos en general y colorantes orgánicos en particular, normalmente por intercambio catiónico, da lugar a sistemas híbridos orgánico/inorgánico novedosos con una gran variedad de aplicaciones, principalmente electrónicas y ópticas.<sup>1</sup>

En este trabajo se presenta un estudio espectroscópico de la adsorción de la Rodamina 6G (R6G), probablemente el colorante más utilizado en láseres sintonizables, en películas delgadas de Laponita (Lap), arcilla sintética muy pura. A partir de suspensiones acuosas de Lap y mediante la técnica de “*spin-coating*”<sup>2</sup> se consiguen películas delgadas, homogéneas y organizadas soportadas en vidrio, con un espesor aproximado de 150 nm. La incorporación de moléculas de R6G a estas películas, permite disponer de una ordenación del colorante en el espacio bidimensional con una orientación fija. Mediante la respuesta del colorante a la luz UV-Vis linealmente polarizada se puede conocer el ángulo inclinación de las moléculas respecto a la superficie de la arcilla.<sup>3</sup>

Dependiendo de la carga de R6G adsorbida en la arcilla se han obtenido distintas evoluciones en el espectro de absorción. Para bajos contenidos de R6G en Lap se registran pequeños cambios al variar en ángulo de inclinación de la muestra respecto al plano de luz polarizada ( $\alpha$ ), lo que indicaría una disposición de las moléculas de R6G prácticamente paralela a la superficie de la arcilla. Para altas concentraciones las evoluciones son muy significativas, como se muestra en la Figura. A medida que aumenta el ángulo  $\alpha$ , aparece una nueva banda centrada a 470 nm. Esta nueva banda es debida al agregado de la R6G y la evolución obtenida con luz polarizada indicaría una orientación casi perpendicular a la superficie de la arcilla.

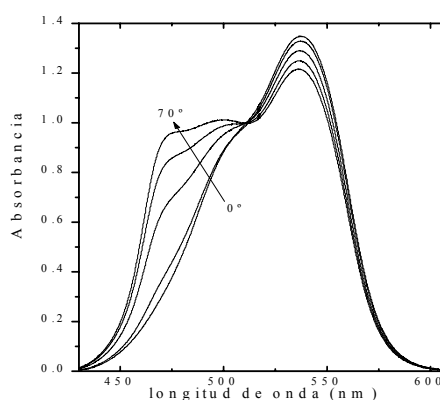


Fig. Evolución del espectro absorción de R6G/Lap con la orientación relativa de la superficie de la arcilla y el plano de luz polarizada.

*Agradecimientos.* Nuestro agradecimiento al Prof. Dr. T. Fujita (NIMS, Japón) por su estimable ayuda y al M. E. C. D. por la concesión de una beca predoctoral a V. M. M.

1. T. Shichi, K Takagi. *J. Photochem. Photobiol. C: Photochem. Rev.* **2000**, 1, 113-130.
2. R. A. Schoonheydt. *Clays and Clay Minerals* **2002**, 50, 411-420.
3. N. Iyi et al. *Applied Clay Science* **2002**, 22, 125-136.

## OBTENCIÓN DE NUEVOS MATERIALES HÍBRIDOS EFICIENTES Y FOTOESTABLES UTILIZABLES COMO LÁSERES DE COLORANTE EN ESTADO SÓLIDO

**Olga García,<sup>1</sup> Angel Costela,<sup>2</sup> Inmaculada García-Moreno,<sup>2</sup> Roberto Sastre<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>*Instituto de Ciencia y Tecnología de Polímeros (C.S.I.C.), C/ Juan de la Cierva 3, 28006-Madrid, rsastre@ictp.csic.es.*

<sup>2</sup>*Instituto de Química-Física "Rocasolano", C/ Serrano 117-119, 28006-Madrid.*

Hoy en día existen procedimientos que permiten que dos componentes orgánicos e inorgánicos, inherentemente incompatibles, se hagan compatibles por la pre-mezcla de ambos a escala molecular antes de su conversión en un nuevo material. La viabilidad de estos procedimientos se debe, en parte, al hecho de que los átomos de silicio forman enlaces estables, tanto con átomos de oxígeno como con átomos de carbono. Esto permite el diseño y la síntesis de materiales híbridos avanzados con propiedades físico-químicas muy específicas.<sup>1-4</sup> Recientemente, nos planteamos la posibilidad de sintetizar nuevos materiales de carácter híbrido (orgánico-inorgánico) fotoestables y con aceptable eficiencia láser que nos permitieran combinar las excelentes propiedades térmicas que presentan los vidrios inorgánicos con las propiedades ópticas y de solubilidad que presentan los materiales polímeros para su aplicación en láseres de colorante en estado sólido.

Mediante un proceso simultáneo de policondensación sol-gel y de polimerización de la parte orgánica hemos conseguido obtener monolitos válidos para esta aplicación. Se ha llevado a cabo la síntesis y caracterización de nuevas matrices híbridas; bien variando el componente inorgánico de la matriz: TMOS (tetrametoxisilano) ó TEOS (tetraetoxisilano), respecto a un mismo monómero acrílico (HEMA); o bien variando la parte orgánica del híbrido [metacrilato de 2-hidroxietilo (HEMA), metacrilato de hidroxipropilo (HPMA) y metacrilato de metilo (MMA)], respecto a un mismo componente inorgánico (TEOS), así como la proporción relativa entre ellos.

Las muestras láser fueron bombeadas transversalmente con un láser Nd:YAG a 355nm con pulsos de 6ns de duración y 5,5mJ de energía a una velocidad de repetición de 2,5 a 10Hz y se analizaron la influencia de la concentración de colorante (rodamina 6G, Rh6G), la longitud de onda y la velocidad de repetición de bombeo láser, así como, la importancia de la naturaleza de los componentes y la composición de la matriz tanto en la eficiencia como en la estabilidad láser de estas muestras.

Los primeros resultados obtenidos demuestran que la adición de pequeñas proporciones de componente inorgánico en los híbridos favorecen la disipación de calor reduciendo la degradación térmica del colorante y, consecuentemente, mejorando significativamente su acción láser. Las mejores eficiencias y fotoestabilidades láser para la Rh6G en estas matrices híbridas se alcanzan cuando la Rh6G se incorpora en: (HPMA-10%pTEOS), (HEMA-15%pTEOS) y (MMA/HEMA 1:1-15%pTEOS), siendo la mayor eficiencia láser alcanzada del 26% en (HPMA-10%pTEOS), mientras que la matriz (HEMA-15%pTEOS) presenta la mayor estabilidad láser, manteniendo el 90% de la señal láser inicial aún después de 12000 pulsos a 2,5Hz.<sup>5</sup> Algunos de estos resultados mejoran, en mucho, las fotoestabilidades alcanzadas para la Rh6G incorporado en otras matrices inorgánicas e híbridas, así como en muchas de las matrices orgánicas que ya han sido utilizadas para este colorante.

1. D.L. Wise, G.E. Wnek, D.J. Trantolo, T.M. Cooper y J.D. Gresser Eds., en *Photonic Polymer Systems: Fundamentals, Methods and Applications*, Marcel Dekker, Inc., New York, capítulo 12, pp. 437-480 (1998).

2. P. Judeinstein y C. Sánchez, *J. Mater. Chem.*, **6**(4): 511-525 (1996).

3. C. Sánchez y F. Ribot, *New J. Chem.*, **18**: 1007-1047 (1994).

4. L.L. Hench y J.K. West, *Chem. Rev.*, **90**: 33-72 (1990).

5. A. Costela, I. García-Moreno, C. Gómez, O. García y R. Sastre, *Appl. Phys. B*, **75**, 827 (2002).

## SÍNTESIS Y ESTUDIO FOTOFÍSICO DE NUEVAS SONDAS FLUORESCENTES PARA EL SEGUIMIENTO DE PROCESOS DINÁMICOS EN POLÍMEROS

María del Mar Villavieja, Paula Bosch, Teresa Corrales

*Instituto de Ciencia y Tecnología de Polímeros CSIC, Departamento de Fotoquímica. Juan de la Cierva 3, 28006 Madrid, tcorrales@ictp.csic.es*

En los últimos años y paralelamente al desarrollo de las llamadas nuevas tecnologías, se ha ampliado el estudio de reacciones fotoquímicas específicas a procesos que no tienen equivalente posible por vía térmica. Dentro de este campo el área de mayor desarrollo es la de la investigación en sensores, ya que abre posibilidades inmensas hasta ahora impensables, en la detección de fenómenos de manera rápida, cuantitativa y específica<sup>1</sup>. Dentro de este campo, la investigación se centra de manera exhaustiva en el desarrollo de **sensores moleculares**, es decir, en dispositivos en los que la unidad de detección es una molécula.

La aplicación de la espectroscopía de fluorescencia como herramienta básica se ha extendido mucho en las áreas de la biomedicina y la ciencia de materiales<sup>2</sup>, debido a que conjuga una serie de propiedades que la hacen insustituible<sup>3</sup>: extraordinaria sensibilidad, tiempo de respuesta muy corto ( $<10^{-9}$ s), es una técnica no invasiva y no destructiva, se puede medir *in situ*, y posee una gran selectividad.

Sin embargo, generalmente la fluorescencia intrínseca de la mayor parte de los materiales, y concretamente de los polímeros, no puede relacionarse con parámetros del microentorno, por lo que es necesario incorporar a la matriz polimérica aditivos con grupos cromóforos fluorescentes. A estas moléculas se las denomina **sondas fluorescentes**.

En este trabajo se describe la síntesis y estudio fotoquímico preliminar de varias sondas fluorescentes derivadas de acridina y dansilo. Las sondas se pretende que sean, en general, sensibles a los cambios de morfología, de polaridad, de viscosidad y/o cambios de pH en el microentorno de la sonda. Este fenómeno permite el estudio de los procesos dinámicos que tienen lugar en los polímeros en los que se produce una variación en estas propiedades: reacciones de polimerización, procesos de envejecimiento, absorción de disolventes, transiciones térmicas, cristalizaciones, separación de fases, corrosión de superficies metálicas etc.

Se ha llevado a cabo la determinación de los parámetros de absorción y emisión de las sondas en numerosos disolventes de diferente polaridad, determinándose la dependencia fluorescencia-polaridad. Asimismo se ha determinado la relación fluorescencia-pH en disolventes orgánicos.

1. "Sensors update" vol 6, H. Balthes, W. Göpel, J. Hesse, eds., Wiley-VCH, Weinheim (2000).
2. "Applied fluorescence in chemistry, biology and medicine", W. Rettig, B. Strehmel, S. Schrader, H. Seifert, eds., Springer-Verlag, Berlin (1999).
3. "Introduction to fluorescence spectroscopy", A. Sharma, S.G. Schulman, eds., John Wiley and Sons, New York (1999).

## ESTUDIO DE LUMINISCENCIA TERMO Y FOTO INDUCIDA EN FILMES DE GELATINA Y SU BIODEGRADACIÓN

C.Abrusci,<sup>a</sup> A.Martín-González,<sup>a</sup> F.Catalina,<sup>b</sup> T.Corrales,<sup>b</sup> P.Bosch,<sup>b</sup> A.Del Amo<sup>c</sup>

<sup>a</sup>Departamento de Microbiología III, Facultad de Biología, Universidad Complutense de Madrid, c/ José Antonio Novais, 2, 28040-Madrid

<sup>b</sup>Instituto de Ciencia y Tecnología de Polímeros, CSIC, Juan de la Cierva 3, 28006-Madrid

<sup>c</sup>Filmoteca Española, Magdalena 10, 28012-Madrid

La gelatina es un polímero natural que además de las múltiples e importantes aplicaciones que actualmente tiene en alimentación y farmacia, ha contribuido y sigue haciéndolo al archivo de imagen a través de su aplicación fotográfica<sup>1</sup> en forma de emulsiones fotosensibles. Las características para esta última aplicación son muy exigentes y se requieren las estructuras menos degradadas en su proceso de obtención, valores altos de resistencia de gel (valor Bloom), así como, una alta transparencia y pureza.

La gelatina es un sustrato altamente biodegradable por microorganismos (bacterias y hongos), así, en los archivos cinematográficos cuando las condiciones de humedad y temperatura son adecuadas, se presenta este problema en los materiales almacenados.

En el presente trabajo se han empleado las técnicas de luminiscencia tanto termo-inducida (quimioluminiscencia) como foto-inducida (fluorescencia) para evaluar la degradación de estos materiales, comparando así, la emisión de filmes de gelatina degradada por hidrólisis (a temperatura de esterilización, 120°C) y por algunas bacterias de los géneros *Bacillus* y *Pseudomonas* (en solución acuosa a 37°C). Estas últimas se han aislado e identificado a partir de películas cinematográficas procedentes de los archivos de Filmoteca Española.

Se ha determinado la fluorescencia intrínseca de la gelatina. Se observa una banda ancha que se correlaciona, en términos generales, mediante una relación de intensidades con la disminución de peso molecular del material. La emisión de quimioluminiscencia, que en los materiales hidrocarbonados<sup>2</sup> es debida a la reacción de desproporción de hidroperóxidos presentes en el material y formación de carbonilo triplete que se desactiva por fosforescencia, solo se produce de forma eficiente a temperaturas superiores a la transición vítrea de la gelatina  $T > T_g = 217^\circ\text{C}$ , donde la movilidad permite la mencionada reacción. En la degradación hidrolítica la emisión es bastante independiente del peso molecular, no así en origen con el valor bloom de la gelatina de procedencia. Sin embargo, la emisión de quimioluminiscencia se correlaciona muy bien con la disminución de peso molecular debida a la biodegradación por bacterias en solución. Además, la emisión observada, por ejemplo en las muestras biodegradadas por *Bacillus sp.*, experimenta un fuerte aumento con respecto a la gelatina de mismo peso molecular degradada hidrolíticamente. Esta importante diferencia en la emisión de quimioluminiscencia de gelatinas biodegradadas puede ser de gran interés para el estudio de los procesos de biodegradación en estado sólido.

1. C.Abrusci, A.Del Amo, A.Martín-González, F.Catalina, *Rev.Plást.Mod.*, **82**, 675, 2001

2. F.Catalina, C.Peinado, N.S.Allen, T.Corrales, *J.Polym.Sci.*, Part A: Polym.Chem., **40**, 3312, 2002

## PHOTOCHEMICAL EFFECTS IN THE UV LASER ABLATION OF DOPED POLYMERS

**Esther Rebollar,<sup>a</sup> Mohamed Oujja,<sup>a</sup> Marta Castillejo,<sup>a</sup> Savas Georgiou<sup>b</sup>**

<sup>a</sup>*Institute of Physical Chemistry Rocasolano, CSIC, Serrano 119, 28006 Madrid, Spain.  
e.rebollar@iqfr.csic.es.*

<sup>b</sup>*Foundation for Research and Technology-Hellas, Institute of Electronic Structure and Laser, P.O. Box 1527, 71110 Heraklion, Crete, Greece.*

Dopants with well-known photochemistry have been used to characterise photochemical modifications induced on polymers by UV laser ablation. The polymer used is PMMA, doped with the photostable compounds naphthalene and phenantrene, and their photolabile iodide derivatives.

Time dependent fluorescence measurements of the irradiated surface serve to probe the photochemical modifications of the dopant, by measuring the photoproducts that remain in the surface after the ablation laser pulse<sup>1</sup>. This work reports on studies of the fragmentation of the dopant as a function of the laser fluence and the pump and probe delay, to determine the kinetics of the processes involved and their dependence with fluence.

On the other hand, optical spectroscopic studies of the plume accompanying pulsed UV laser ablation in vacuum of the doped polymers have also been performed. To study the plume with spectral, spatial, and temporal resolution<sup>2</sup> we have used time resolved optical emission spectroscopy (OES), to determine the velocity of flight of emitting fragments or photoproducts that leave the ablated surface, and laser-induced fluorescence (LIF) for the analysis of ejected components, that are formed in non-emitting fundamental states. The corresponding distribution of translational energies of species ejected in the plume can thus be determined. Studies were carried out by ablation with a KrF laser at 248 nm and with the fourth harmonic of a Nd:YAG laser at 266 nm. The laser at 266 nm also served as a probe for the LIF experiments.

1. A. Athanassiou, E. Andreou, D. Anglos, S. Georgiou, C. Fotakis. *Appl. Phys. A* 69. **1999**, S285.

2. M. Oujja, E. Rebollar, M. Castillejo, *Appl. Surf. Sci.* **2003**, in press.

## ESPECTROMETRÍA DE MASAS DE TIEMPO DE VUELO APLICADA AL ESTUDIO DE LA FOTOQUÍMICA INDUCIDA EN LA INTERACCIÓN DE PIGMENTOS INORGÁNICOS DE Cu Y Pb CON RADIACIÓN LÁSER

Ricardo Torres La Porte, María Jadraque Jiménez y Margarita Martín Muñoz  
*Instituto de Química Física "Rocasolano" C.S.I.C. Serrano 119, 28006-Madrid, España.*  
*iqrmjad36@iqfr.csic.es*

La aplicación de técnicas basadas en la ablación láser, a la limpieza de una amplia diversidad de materiales ha impulsado el estudio de los efectos fotoquímicos producidos por la interacción de la radiación láser con los materiales. La combinación de la ablación láser (LA) y el análisis de las especies de la pluma, por espectrometría de masas de tiempo de vuelo (TOF MS), es una técnica altamente sensible y a pesar de su potencial ha sido poco explotada en comparación a las técnicas espectroscópicas ópticas y vibracionales.<sup>1</sup> En este trabajo, esta combinación de técnicas se usa para obtener información sobre los cambios químicos inducidos por la irradiación láser sobre dos pigmentos inorgánicos, azurita y blanco de plomo,  $2\text{Cu}(\text{CO}_3)_2 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$  y  $2\text{Pb}(\text{CO}_3)_2 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$  respectivamente.

Las muestras interactúan con el láser en condiciones de vacío en la región de extracción de un espectrómetro de tiempo de vuelo. Los iones eyectados por ablación directa en la pluma son acelerados en la dirección del eje de vuelo y detectados por un conjunto de placas microcanal. Una descripción detallada del montaje experimental puede verse en la referencia.<sup>2</sup> Las especies neutras, constituyentes mayoritarios de la pluma, son ionizadas por un segundo láser y aceleradas hacia el detector. Como láser de ablación se utiliza un excímero de XeCl (308 nm) y como láser de post-ionización un láser de ArF (193 nm). La fluencia del láser de ablación se mantiene cerca de los umbrales de ablación de los materiales. Los cambios producidos en las muestras se estudian analizando la evolución del espectro de masas en función del número creciente de pulsos láser aplicados en el mismo punto de la muestra. Las modificaciones de la composición en la superficie de la muestra se correlacionan con la aparición en la pluma de átomos, clusters metálicos y especies oxidadas e hidratadas.

1. M. Castillejo, M. Martín, M. Oujja, D. Silva, R. Torres, A. Manousaki, V. Zafropoulos, O. van den Brink, R.M.A. Heeren, R. Teule, A. Silva, H. Gouveia. *Anal. Chem.* **2002**, *74*, 4662

2. R. Torres, M. Martín. *Appl. Surf. Sci.* **2002**, *193*, 149.

C-10

## KINETIC AND THEORETICAL STUDY OF SiH<sub>2</sub> WITH H<sub>2</sub>O AND D<sub>2</sub>O

**R. Becerra,<sup>a</sup> J.P. Cannady<sup>b</sup> and R. Walsh<sup>c</sup>**

<sup>a</sup>*Instituto de Química-Física Rocasolano, CSIC, C/ Serrano, 119, 28006 Madrid, España*

<sup>b</sup>*Dow Corning Corporation, P.O.Box 995, Mail 128, Midland, Michigan, USA*

<sup>c</sup>*Department of Chemistry, University of Reading, Reading RG6 6AD, UK*

Gas-phase kinetic studies of the title reactions have been carried out using the Laser Flash photolysis technique to create and monitor SiH<sub>2</sub> by means of its rovibronic absorption at 17 259,50 cm<sup>-1</sup>.

Experiments were carried out at 296 and 339 K using low partial pressures of H<sub>2</sub>O and D<sub>2</sub>O diluted in SF<sub>6</sub> at total pressure in the range 10-100 Torr. Second order rate constants were found to be highly pressure dependent (increasing with pressure) but decreased with temperature.

H<sub>2</sub>O and D<sub>2</sub>O showed very similar reactivities with  $k_D/k_H$ , values lying in the range 0.87-0.99.

The results are consistent with formation of a weakly bound H<sub>2</sub>Si---OH<sub>2</sub> (H<sub>2</sub>Si-----OD<sub>2</sub>) complex which does not react further on the timescale (μs) of the experiment.

## COMBINED EFFECT OF MULTIPLE LIGHT SCATTERING AND RADIATIVE TRANSPORT ON FLUORESCENCE EMISSION

**Sandrina P. Barbosa,<sup>a</sup> Aleksandre Fedorov,<sup>a</sup> Eduardo N. Pereira,<sup>b</sup> José M.G. Martinho,<sup>a</sup> and Mário N. Berberan-Santos<sup>a</sup>**

<sup>a</sup>*Centro de Química-Física Molecular, Instituto Superior Técnico, 1049-001 Lisboa, Portugal*

<sup>b</sup>*Departamento de Física, Escola de Ciências, Universidade do Minho, Campus de Gualtar, 4710-057 Braga, Portugal*

The combined effect of multiple light scattering and radiative transport on fluorescence decays is presented and discussed. The experimental system is a 15 cm side cubic cell containing a highly fluorescent Rhodamine 101 ethanol-water solution in the presence and in the absence of scatterers (either silica particles or milk). The effect of fluorophore and scatterer concentration was studied. The influence of excitation and detection geometries was also studied. In particular, excitation in the center of the cell with an isotropic light source, and face excitation with a perpendicularly incident beam and 90° detection were performed. The excitation source is a picosecond laser, and the fluorescence decays are obtained by the single-photon timing technique.

For relatively concentrated ( $>10^{-6}$  M) solutions of Rhodamine 101, the fluorescence decay ceases to be single exponential, and becomes concentration and excitation and emission wavelength dependent, owing to radiative transport (reabsorption).<sup>1</sup> Under these conditions, the fluorescence time evolution after pulse excitation is significantly affected by the presence of light scattering. This effect can be understood on the basis of significantly modified excitation and fluorescence photon trajectories within the cell.

The decays are analysed according to a model previously developed for pure radiative transport<sup>1</sup>, and the effect of multiple light scattering is measured by the observed change in both the average decay times and coefficients of the series expansion.

The mean lifetime depends on the relative contribution of each generation of excited species and is therefore emission wavelength dependent. Scattering affects both the excitation photons spatial profile and the fluorescence photons paths within the cell. These points will be quantitatively addressed, the experimental results being in particular compared with the results of Monte-Carlo simulations.

*Acknowledgements.* This work was carried out within project POCTI 34836/FIS/2000 (FCT, Portugal).

1. M.N. Berberan-Santos, E.J. Nunes Pereira, and J.M.G. Martinho, Dynamics of radiative transport, in *Resonance Energy Transfer*, D.L. Andrews and A.A. Demidov Eds., Wiley, Chichester, 1999, pp. 108-149.

**APPLICATION OF FRET TO THE STUDY OF PROTEIN  
SELECTIVITY FOR LIPIDS.  
AN ANNULAR MODEL FOR PROTEIN-LIPID INTERACTIONS**

**Fábio Fernandes,<sup>a</sup> Luís M. S. Loura,<sup>a,b</sup> Rob Koehorst,<sup>c</sup> Ruud Spruijt,<sup>c</sup> Marcus Hemminga<sup>c</sup> and Manuel Prieto<sup>a</sup>**

<sup>a</sup>*Centro de Química Física Molecular, Complexo 1, Av. Rovisco Pais, 1, 1049-0001 Lisboa, Portugal.*

<sup>b</sup>*Departamento de Química, Universidade de Évora, Rua Romão Ramalho, 59, P-7000-671 Évora, Portugal.*

<sup>c</sup>*Laboratory of Biophysics, Wageningen University, Dreijenlaan 3, 6703 HA, Wageningen, The Netherlands.*

Fluorescence resonance energy transfer (FRET) studies were performed on vesicles of various phospholipids with the major coat protein from bacteriophage M13 incorporated. The mutant T36C of this protein labelled with coumarin was used as a donor and a 7-nitrobenz-2-oxa-1,3-diazo-4-yl (NBD) fluorophore attached to the headgroup of DOPE was used as an acceptor. From previous work,<sup>1</sup> it is found that DOPC (di-18:1-PC) bilayers offer perfect matching conditions for the membrane-bound form of the M13 coat protein. By using bilayers of different compositions it is possible to verify changes on the interaction between the NBD-DOPE probe and the labelled protein. Theoretical simulations developed considering protein selectivity for lipids to be limited to the first shell lipids (annular phospholipids) are compared with the experimental results. The FRET efficiency data indicates identical protein selectivity for DOPC natural lipids and NBD-DOPE (NBD-di-18:1-PE). Also preferential interactions with the NBD-DOPE probe in pure vesicles of mismatching (di-14:1-PC, di-22:1-PC) phospholipids are observed, confirming the presence of protein hydrophobic mismatch stress while incorporated in bilayers of hydrophobic thickness different from DOPC. M13 coat protein are also shown to preferentially interact with anionic phospholipids.

*Acknowledgments.* F. F. acknowledges financial support from FCT, project POCTI/36458/QUI/2000 and COST Action D:22. L. M. S. L., and M. P. acknowledge financial support from FCT, projects POCTI/36458/QUI/2000 and POCTI/36389/FCB/2000. The authors thank to Dr. A. Fedorov for assistance in the time-resolved measurements.

1. F. Fernandes, L.M.S. Loura, M. Prieto, R. Koehorst, R.B. Spruijt, M.A. Hemminga, Dependence of M13 major coat protein oligomerization and lateral segregation on bilayer composition, *Biophys. J.*, in press (2003)

## A FLUORESCENCE APPROACH TO THE MECHANISM OF NYSTATIN AGGREGATE FORMATION IN MEMBRANES

Liana Silva,<sup>a</sup> Ana Coutinho,<sup>a,b</sup> Alexander Fedorov<sup>a</sup> and Manuel Prieto<sup>a</sup>

<sup>a</sup>*Centro de Química-Física Molecular, Complexo I, Instituto Superior Técnico, Av. Rovisco Pais, P-1049-001 Lisboa, Portugal*

<sup>b</sup>*Departamento de Química e Bioquímica, Bloco C8, Faculdade de Ciências, Universidade de Lisboa, R. Ernesto de Vasconcelos, P-1749-016 Lisboa, Portugal*

Nystatin (Nys) is a polyene macrolide antibiotic that presents antifungal properties. This antibiotic targets the plasma membrane of eukaryotic cells where it forms aqueous pores, presumably after interacting selectively with ergosterol (Erg). The toxicity of Nys is thought to be related to its interaction with cholesterol (Chol) in the plasma membrane of mammalian cells. Either the sterols indirectly control Nys mode of action through the modulation of membrane physical properties or they directly form antibiotic sterol complexes. To address this question, fluorescence spectroscopy, which is a very sensitive technique capable of monitoring different oligomeric states of Nys in lipid bilayers,<sup>1</sup> was used in this work to:

- (i) determine a partial phase diagram for the lipidic mixture POPC/Erg and,
- (ii) study Nys interaction with POPC/Erg/Chol-containing LUV.

We show that Erg, like Chol, is able to form a liquid-ordered-like phase above 10 mol% sterol at room temperature. On the other hand, the Erg-to-Chol molar ratio and not the overall sterol content of the lipid vesicles was found to be the key factor controlling Erg's ability in inducing the formation of long-lived fluorescent antibiotic species in the ternary lipid mixtures. Both the spectral shape and decay kinetics of Nys changed dramatically, reporting the oligomerization of the antibiotic in the membranes.

These results support the view that Chol and Erg compete for the binding of Nys and that the molecular structure of the channels formed in each case are different, presenting distinct photophysical properties.

*Acknowledgments:* This study was supported by project POCTI/36389/FCB/2000 (FCT, Portugal) and L. Silva's Ph.D. Grant SFRH/BD/1029/2002.

1. Coutinho, A., and M. Prieto. 2003. Cooperative partition model of nystatin in interaction with phospholipid vesicles. *Biophys. J.* 84 (5):3061-3078.

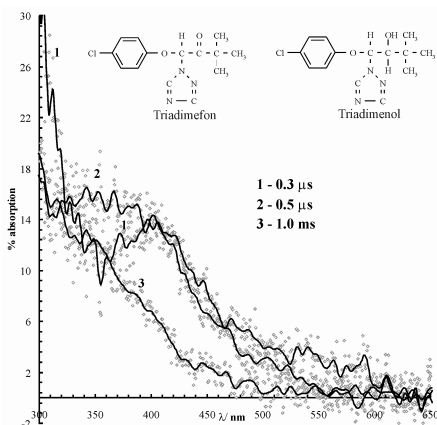
## SURFACE PHOTOCHEMISTRY OF PESTICIDES. TRIADIMEFON AND TRIADIMENOL ON CELLULOSE AND $\beta$ -CYCLODEXTRIN

J.P. Da Silva,<sup>a,b</sup> L.F. Vieira Ferreira<sup>a</sup> and A.S. Oliveira<sup>a</sup>

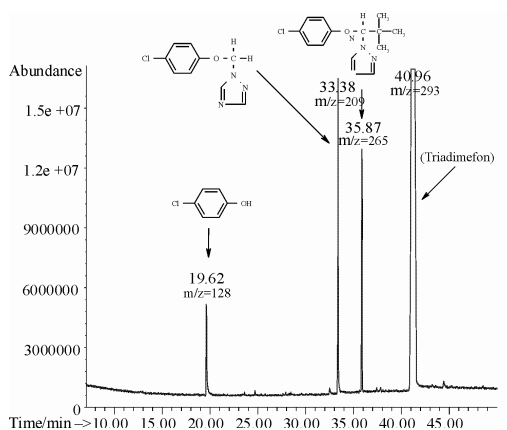
<sup>a</sup>Centro de Química-Física Molecular, Instituto Superior Técnico, 1049-001 Lisboa, Portugal; jpsilva@ualg.pt

<sup>b</sup>FCT, Universidade do Algarve, Campus de Gambelas, 8000 Faro, Portugal

The photochemical transformations of pesticides and other xenobiotics in environmental surfaces play a major role in determining their behaviour and fate<sup>1</sup>. In order to access the photochemical behaviour of pesticides at the solid/gas interface we combined diffuse reflectance techniques and product degradation analysis. These techniques have been used by our group to study the photophysics and photochemistry of organic compounds adsorbed on several solid supports<sup>2,3</sup>. We chose cellulose and  $\beta$ -cyclodextrin as our starting model supports and triadimefon and triadimenol as our model pesticides (figure 1). Transient absorption showed the formation of the 4-chlorophenoxy radical for both pesticides in both supports (figure 1). The chromatography results indicated that the main reaction pathways of triadimefon involve the carbonyl group (see figure 2) while dechlorination is the main reaction of triadimenol.



**Fig. 1.** Pesticide structures and transient absorption of triadimefon on cellulose (266 nm, ~ 20 mJ/pulse).



**Fig 2.** Chromatogram of the extract of an irradiated sample of triadimefon on cellulose.

*Acknowledgements.* Fundação para a Ciência e a Tecnologia, post-doc grants SFRH/BPD/3650/2000 and SFRH/BPD/5589/2001.

1. Miller, G.C.; Herbert, V.R.; Zepp, R.G., *Environ. Sci. Technol.* **1987**, 21, 1164.
2. J.P. Da Silva; L.F. Vieira Ferreira; Abílio M. Da Silva; A.S. Oliveira, *J Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **2002**, 151, 157.
3. L.F. Vieira Ferreira; I. Ferreira Machado; A.S. Oliveira; M.R. Vieira Ferreira; J.P. Da Silva; J.C. Moreira, *J. Phys. Chem. B*, **2002**, 106, 12584.

## SURFACE PHOTOCHEMISTRY STUDY OF PYRENE ADSORBED ON *P-TERT*-BUTYL CALIXARENES

**T.J.F.Branco,<sup>a</sup> L.F. Vieira Ferreira,<sup>a</sup> A.S.Oliveira,<sup>a</sup> and J.P.Da Silva<sup>a,b</sup>**

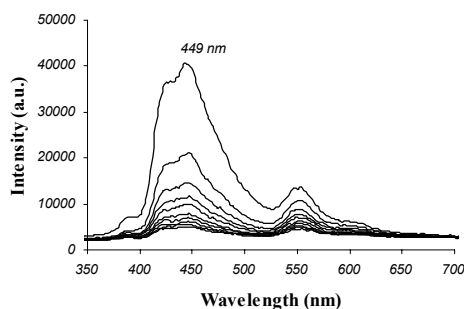
<sup>a</sup>*Centro de Química-Física Molecular, Instituto Superior Técnico, 1049-001 Lisboa, Portugal. tiagobranco@netc.pt*

<sup>b</sup>*FCT, Universidade do Algarve, Campus de Gambelas, 8000 Faro, Portugal.*

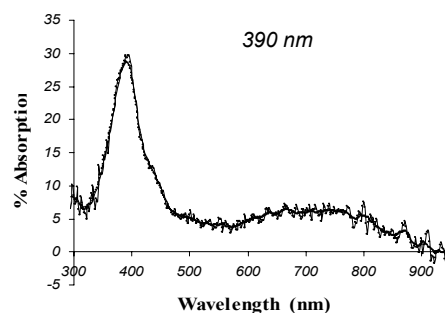
Calixarenes are macrocyclic phenol-formaldehyde polycondensates, that possess intramolecular hydrophobic cavities, therefore being capable of forming inclusion complexes with both neutral and ionic guest molecules in a selective way.

Their versatility as host molecules results not only from their different sized cavities, which depend on the number of phenolic units composing the ring, but also from their easy functionalization of both upper and lower rims. The applications for this family of compounds are therefore increasing in domains such as supramolecular and environmental chemistry.

Polycyclic aromatic hydrocarbons such as pyrene (Py) are well known carcinogenic pollutants with photophysical and photochemical properties that make them excellent probes for studies of inclusion complex formation by the use of diffuse reflectance techniques. These techniques have been used by our group for the study of several probes within calixarenes,<sup>1</sup> and more recently for pyrene within *p*-tert-butylcalix[4], [6], and [8]arenes. Ground state diffuse reflectance and steady state fluorescence results have shown for the first time on calixarenes the formation of bimolecular ground-state aggregates as previously reported for silica and alumina substrates.<sup>2</sup> Time resolved steady state luminescence and transient absorption results have shown the formation of new emitting<sup>3</sup> and absorbing species, respectively (figures 1 and 2).



**Fig. 1.** Time resolved luminescence spectra of Py on *p*-tert-butylcalix[4]arene. Curves are obtained every 25  $\mu$ s with a start delay of 10  $\mu$ s.



**Fig. 2.** Transient absorption spectrum of Py into *p*-tert-butylcalix[6]arene 20  $\mu$ s after laser pulse.

1. L.F. Vieira Ferreira, M.R. Vieira Ferreira, A.S. Oliveira, T.J.F. Branco, J.V. Prata e J.C. Moreira. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2002**, 4, 204.
2. R.K. Bauer, P. de Mayo, W.R. Ware e K.C.Wu. *J. Phys. Chem.* **1982**, 16, 3781.
3. L. Li, Z. Zhang, W. Long e A. Tong. *Spectrochim. Acta Part A* **2001**, 56, 385.

## PHOTODEGRADATION STUDY OF PYRENE ADSORBED ONTO MICROCRYSTALLINE CELLULOSE, $\beta$ -CYCLODEXTRIN AND SILICA SURFACES

**Anabela S. Oliveira,<sup>a</sup> Luís F. Vieira Ferreira,<sup>a</sup> José P. Da Silva,<sup>a,b</sup> Josino C. Moreira<sup>c</sup>**

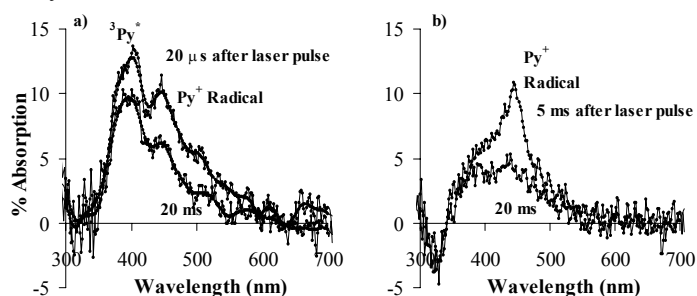
<sup>a</sup>Centro de Química-Física Molecular - Complexo I, Instituto Superior Técnico, Av. Rovisco Pais, 1049-001 Lisboa.

<sup>b</sup>FCT, Universidade do Algarve, Campus de Gambelas, 8000 Faro. Portugal and <sup>c</sup>ENSP, Fundação Oswaldo Cruz, Rio de Janeiro, Brasil.

In these communication we present a ground-state diffuse reflectance (GSDR), diffuse reflectance laser flash-photolysis (DRLFP) and time resolved laser induced luminescence (LIL) study of solid powdered samples of Pyrene (Py) adsorbed onto microcrystalline cellulose,  $\beta$ -cyclodextrin and silica. The elucidation of photophysical and photochemical processes of probes adsorbed/included onto opaque heterogeneous surfaces/cavities is now possible by the recent development of diffuse reflectance techniques.<sup>1,2</sup> We further studied their photodegradation by chromatographic techniques.<sup>3a</sup>

Py is a polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs), carcinogenic and persistent in the environment, considered target pollutant for environmental monitoring<sup>4</sup> and therefore it is very important to elucidate its photochemical and photodegradation pathways when adsorbed on different model surfaces.

Figure 1 presents experimental evidence regarding the occurrence of distinct photochemical behaviors of Py on microcrystalline cellulose (or  $\beta$ -cyclodextrin) and silica. This is a valuable information to elucidate the distinct photodegradation pathways observed for Py on these different substrates.



**Fig. 1** - Diffuse reflectance laser flash-photolysis absorption spectra from **a)** air equilibrated samples of Py entrapped into cellulose ( $10 \mu\text{molg}^{-1}$ ) and **b)** argon purged samples of Py/silica ( $0.5 \mu\text{molg}^{-1}$ ).

1. a) Vieira Ferreira, L.F., *Química*, **1999**, 72, 28 b) Rego, A.M.B.; Vieira Ferreira, L.F. in "Handbook of Surfaces and Interfaces of Materials", Vol. 2, Ed. H. S. Nalwa, Acad. Press, 2001, 275-313.
2. Wilkinson, F.; Kelly, G.P. in "Handbook of Organic Photochemistry", Vol. 1, Ed. J. C. Scaiano, CRC Press, Boca Raton, Chap. 12, 1989, 293-314.
3. a) Vieira Ferreira, L.F.; Machado, I.; Oliveira, A.S.; Vieira Ferreira, M.R.; Da Silva, J.P.; Moreira, J.C. *J. Phys. Chem. B* **2002**, 106, 12584-12593. b) Vieira Ferreira, L.F.; Vieira Ferreira, M.R.; Oliveira, A.S.; Moreira, J.C. *J. Photochem. Photobiol., A:Chem.* **2002**, 153, 11-18. c) Vieira Ferreira, L.F.; Vieira Ferreira, M.R.; Oliveira, A.S.; Branco, T.J.F.; Prata, J.V.; Moreira, J.C. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2002**, 4, 204-210.
4. Oliveira, A.S., Fernandes, M.B., Moreira, J.C., Vieira Ferreira, L.F., *J. Bras. Chem. Soc.* **2002**, 13, 245-250.

## DIFFUSE REFLECTANCE STUDIES OF THIOKETONES INCLUDED INTO *P*-TERT-BUTYLCALIX[8]ARENE

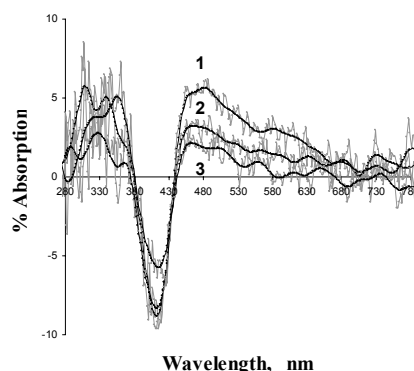
**I. Ferreira Machado,<sup>a</sup> L.F. Vieira Ferreira,<sup>\*a</sup> A. S. Oliveira<sup>a</sup> and M. Sikorski<sup>b</sup>**

<sup>a</sup>*Centro de Química-Física Molecular, Complexo I, IST, Av. Rovisco Pais, 1049-001 Lisboa, Portugal.*

<sup>b</sup>*Fac. of Chemistry, A. Mickiewicz University, 60-780 Poznan, Poland.*

Aromatic thioketones have unusual photochemical properties since they behave as exceptions to Kasha's rule *i.e.*, their fluorescence originates from  $S_2$  rather than from  $S_1$  due to their large  $S_2$ - $S_1$  energy gap. Strong spin-orbit coupling in the thioketones results in intense phosphorescence from  $T_1$ . Delayed fluorescence both from  $S_1$  and  $S_2$  may also occur in some cases. All these studies were performed in solution and only recently Sikorski *et al*<sup>1</sup> reported the first solid state studies of this interesting class of compounds, using  $\beta$ -cyclodextrin and cellulose as solid supports.

In this communication we present a time resolved laser induced luminescence (LIL)<sup>2,3</sup> and diffuse reflectance laser flash-photolysis (DRLFP)<sup>2,3</sup> study of solid powdered samples of two thioketones, xanthione (XT) and 4H-1-benzopyran-4-thione (BPT) which form inclusion complexes with *p*-tert-butylcalix[8]arene (CLX[8]). LIL studies for XT have shown that the lifetime of fluorescence is about 2.5 ns while the phosphorescence lifetime is about 4  $\mu$ s. However triplet-triplet transient absorption spectra shown in Figure 1 revealed a much longer lived species.



**Figure 1:** Diffuse reflectance transient absorption spectra from an air equilibrated sample of XT/*p*-tert-butylcalix[8]arene sample (molar ratio 1:3). Curves 1 and 2 refer to 5 and 20  $\mu$ s after laser pulse, while curve 3 was obtained at 20 ms.

1. a) Sikorski, M.; Mir M.; Wilkinson, F.; *Chem. Comm.* **1997** 395-396. b) Sikorski, M.; Wilkinson, F.; Bourdelande, J.L.; Moreno, R.G.; Steer, R.P. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **1999**, 1, 3639-3645.
2. Rego, A.M.B.; Vieira Ferreira, L.F. in "*Handbook of Surfaces and Interfaces of Materials*", Vol. 2, Ed. H. S. Nalwa, Acad. Press, **2001**, 275-313.
3. Vieira Ferreira, L.F.; Machado, I.; Oliveira, A.S.; Vieira Ferreira, M.R.; Da Silva, J.P.; Moreira, J.C. *J. Phys. Chem. B* **2002**, 106, 12584-12593.

## EFFECT OF SURFACTANT ON THE AGGREGATION OF ASSOCIATIVE POLYACRYLAMIDES: A STUDY BY FLUORESCENCE

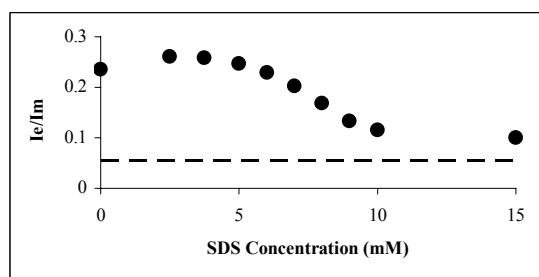
**Paula Relógio, J. P. S. Farinha e J. M. G. Martinho**

*Centro de Química-Física Molecular, Instituto Superior Técnico, 1049-001 Lisboa, Portugal. relógio@ist.utl.pt*

In this work we study the association of a 250k poly(dimethylacrylamide) chain randomly labelled with 0.5mol% of pyrene and 1.5mol% of dodecyl hydrophobic groups (PDMA-Py-C12) in the presence of different concentrations of sodium dodecylsulphate (SDS) in water.

Using steady-state fluorescence we measured the pyrene excimer to monomer fluorescence intensity ratio ( $I_E/I_M$ ) of the mixtures (Figure 1). The ratio  $I_E/I_M$  increases slightly with the amount of SDS up to 3.8mM of SDS (close to the critical micelle concentration of SDS alone,  $cmc = 4mM$ ) indicating that the formation of pre-micellar aggregates of SDS with C12 and pyrene groups, bring together the pyrene groups increasing the relative amount of excimer.

Above the  $cmc$ , the formation of SDS micelles around the pyrene and C12 groups tend to isolate these groups and the  $I_E/I_M$  ratio decreases.



**Figure 1.** Plot of the pyrene excimer ( $\lambda_{em}=500nm$ ) to monomer ( $\lambda_{em}=377nm$ ) fluorescence intensities ratio (excitation at  $\lambda_{ex}=360nm$ ) versus the SDS concentration for a 1g/L aqueous solution of PDMA-Py-C12. The dashed line corresponds to 500mM of SDS.

Above the  $cmc$ , the pyrene monomer fluorescence decay curves are well described by the Tachiya model,<sup>1</sup> from which we can estimate the number of pyrene groups per micellar aggregate  $\langle n \rangle$ . From the plot of  $1/\langle n \rangle$  versus SDS concentration, we obtain an aggregation number of  $72 \pm 30$  and  $cmc = (1.3 \pm 3) mM$ .

*Acknowledgements:* Fundação para a Ciência e a Tecnologia (project POCTI/Q/14057 and PhD grant SFRH/BD/1224/2000).

1. I.M. Tachiya *Chem. Phys Lett* **1975**, 33, 289.

## COIL-GLOBULE TRANSITION OF PYRENE LABELLED POLY(DIMETHYL ACRYLAMIDE) IN METHANOL

**Susana Piçarra,<sup>a,c</sup> Paula Relógio,<sup>a</sup> Carlos A. M. Afonso,<sup>b</sup> J. M. G. Martinho,<sup>a</sup> J. P. S. Farinha<sup>a</sup>**

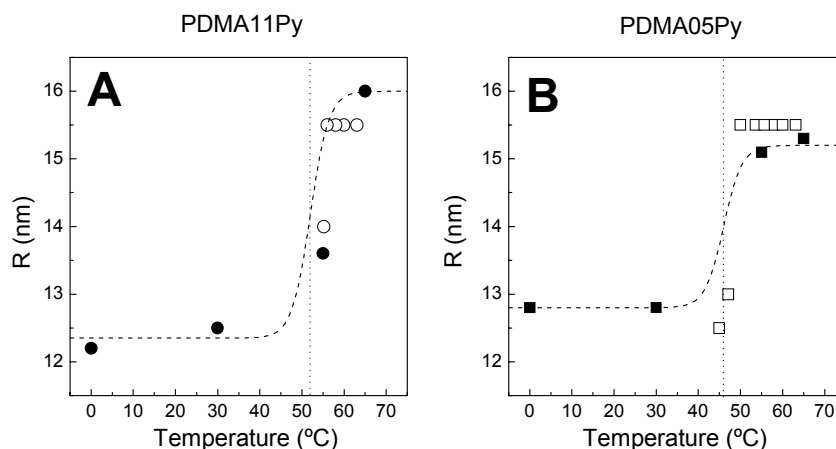
<sup>a</sup>*Centro de Química-Física Molécula, Instituto Superior Técnico, 1049-001 Lisboa, Portugal.*

<sup>b</sup>*Departamento de Química, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa, 2829-516 Caparica, Portugal.*

<sup>c</sup>*Escola Superior de Tecnologia, Instituto Politécnico de Setúbal, Campus do IPS, Estefanilha, 2914-508 Setúbal, Portugal.*

The coil-globule transition of macromolecules play an important role in several biological systems and can be followed by fluorescence without the interference of large aggregates.<sup>1,2</sup>

In this work we study the coil-globule transition a poly(dimethylacrilamide) (PDMA) randomly labelled with pyrene in methanol. The pyrene monomer fluorescence decay curves of dilute polymer solutions were fitted with a blob model that considers the chain as a sum of non-interpenetrating blobs of identical volume. The model allows the calculation of the chain radius shown in Fig. 1. These values are identical to the hydrodynamic radii from dynamic light scattering measurements.



**Figure 1.** Chain radius calculated by light scattering (solid symbols) and fluorescence (open symbols) versus temperature for pyrene labelled PDMA. (A) 1.1 mol% of pyrene; (B) 0.5 mol% of pyrene.

The radii obtained by fluorescence and light scattering show that the coil-globule transition occurs around 50 °C and depend slightly on the degree of pyrene labelling.

*Acknowledgements.* The work was supported by Fundação para a Ciência e a Tecnologia (FCT), (project POCTI/P/QUI/14057).

1. J. P. S. Farinha, S. Piçarra, K. Miesel, J. M. G. Martinho *J. Phys. Chem. B.* **2001**, 105, 10536

1. S. Piçarra, P. T. Gomes, J. M. G. Martinho *Macromolecules* **2000**, 33, 3947.

**EXCIMER FLUORESCENCE IN 4-METHYLANISOLE****Teresa C. Silva, José M.G. Martinho, and Mário N. Berberan-Santos***Centro de Química-Física Molecular, Instituto Superior Técnico, 1049-001 Lisboa, Portugal*

The study of excimer fluorescence in liquid aromatic compounds is of interest, both for fundamental reasons and owing to their use in scintillation detectors. In the pure liquids and in concentrated solutions of these compounds, very high concentrations are attained. According to classical Birks's kinetics,<sup>1</sup> monomer-excimer fast equilibrium should be observed in most cases, for not too low temperatures. Fast equilibrium is characterized by a single exponential decay, whose decay constant is the same for monomer and excimer. A second, much shorter decay time, is predicted, but was not observed in previous studies of liquid aromatic molecules, the photophysical parameters being obtained by an indirect approach based on energy transfer,<sup>1</sup> with controversial results.

In this work, we report the study of the excimer fluorescence in 4-methylanisole, as a function of both temperature and concentration in methylcyclohexane. Thermodynamic and kinetic parameters are obtained, and Birks's kinetic model and a more general model<sup>2</sup> discussed.

*Acknowledgements.* This work was carried out within project POCTI 34836/FIS/2000 (FCT, Portugal).

1. J.B. Birks, *Prog. React. Kinetics* **1970**, *5*, 181.

2. M.N. Berberan-Santos, and J.M.G. Martinho, *J. Chem. Phys.* **1991**, *95*, 1817.

## PHTHALOCYANINE/CYTOCHROME C COMPLEXES IN NONIONIC MICELLES

César A.T. Laia,<sup>a</sup> Sílvia M.B. Costa<sup>a</sup>

<sup>a</sup>Centro de Química Estrutural, Complexo 1, Av. Rovisco Pais, 1, 1049-0001 Lisboa, Portugal. cesar.laia@popsrv.ist.utl.pt

Electron-transfer reactions are ubiquitous in biological systems, playing essential roles in photosynthesis, respiration and other important biochemical processes. Such processes involving proteins occur many times in membranes, with the biomolecules self-assembled in order to achieve efficient electron-transfer reactions. Mimicking biological processes are of great importance for both technological and scientific reasons, in order to establish the mechanisms of electron-transfer in complex media.<sup>1</sup>

Previous work showed that the Aluminium Tetrasulfonated Phthalocyanine (AlPcTS<sup>4-</sup>) could form complexes with the protein Cytochrome *c* (Cyt *c*), leading to Photoinduced Electron-Transfer (PET) reactions when AlPcTS<sup>4-</sup> is in the singlet or triplet excited state.<sup>2,3</sup> The present communication shows that such phenomena also occur in mimetic systems like nonionic micelles (normal and reversed). AlPcTS<sup>4-</sup> also forms complexes with Cyt *c* in micelles of Brij 35 and Triton-X 100 (two non-ionic surfactants), while in ionic micelles the complexation does not occur. In non-ionic reversed micelles of cyclohexane/1-hexanol/Triton-X 100/water the complexation is more effective, due to a lower polarity and to a more confined media that bring the two solutes closer to each other. The neat result is the complexation and the fluorescence quantum yields decrease almost 10 times due to a PET reaction with a rate higher than  $1 \times 10^9 \text{ s}^{-1}$ .

Time-resolved fluorescence experiments confirm the spectroscopic results, enabling the separation of the fluorescence from the free AlPcTS<sup>4-</sup> (single exponential decay) and from the complex (non-exponential). On average, the singlet excited-state complex decays slower on the reversed micelles, which we attribute to a confinement effect that leads to local slow dynamics.<sup>4</sup> In normal micelles, Triton-X 100 systems are not very different from the bulk aqueous environment, while in Brij 35 micelles the electron-transfer rate constant is close to  $5 \times 10^9 \text{ s}^{-1}$ . The longer surfactant polar head of Brij 35 may create a lower-polarity environment for the complex in which the electrostatic interactions are higher and thus the donor/acceptor pair is closer, increasing the electronic coupling. The non-exponential behavior of the complex decay is similar in all systems, suggesting a similar origin. The contribution of several conformational substates will be discussed in connection with the experimental data.

*Acknowledgements.* This work was supported by the project POCTI/QUI/35398/2000 and by a post-doctoral fellowship PRAXIS XXI/BPD/22089/99.

1. E. V. Pletneva, M. M. Crnogorac, N. M. Kostić. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 14342.
2. C. A. T. Laia, S. M. B. Costa, D. Philips, A. W. Parker. *Photochem. Photobiol. Sci.* **2003**, *2*, 555.
3. C. A. T. Laia, S. M. B. Costa, D. Philips, A. Beeby. *to be submitted*.
4. J.M. Drake, J. Klafter, *Phys. Today* **1990**, *May*, 46.

## PHOTOINDUCED ELECTRON TRANSFER IN MONOLAYERS AT THE GAS-WATER INTERFACE

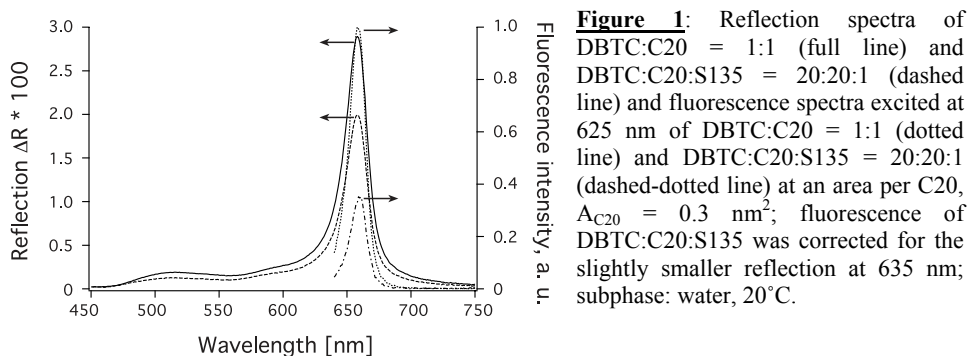
**Alvaro Gil,<sup>a</sup> Isabel Sánchez,<sup>b</sup> Arturo Suárez,<sup>b</sup> Dietmar Möbius<sup>a</sup>**

<sup>a</sup>*Max-Planck-Institut für biophysikalische Chemie, Abteilung Nanobiophotonik, D-37070 Göttingen, Germany.*

<sup>b</sup>*Departamento de Química Física, Facultad de Farmacia, Universidad de Santiago de Compostela, E-15706 Santiago de Compostela, Spain*

Photoinduced electron transfer (PET) from an excited donor molecule (D) to electron acceptors (A) has been investigated in systems of monolayers transferred on solid substrates by various techniques, in particular by measuring quenching of the donor emission<sup>1</sup>. These systems behaved like solids with very little reorganization. We studied PET in Langmuir monolayers floating at the water surface in order to modify molecular mobility.

The electron donor in this investigation was the water soluble cyanine dye 4,5,4',5'-dibenzo-3,3'-diethyl-9-methyl-thiacarbocyanine bromide (DBTC) that was cospread on the water surface with eicosanoic acid (C20) as lipid anchor in a molar ratio 1:1. It forms J-aggregates upon compression of the insoluble monolayer of C20 as revealed by measuring reflection spectra at various areas per lipid anchor. The electron acceptor used here was the N,N'-dioctadecylviologen (S135) which is amphiphilic and forms mixed monolayers with C20. At a molar fraction of  $f_A = 0.05$  of S135 in the mixed monolayer, the molecular organization of DBTC is slightly modified by the presence of the acceptor, see Figure 1. PET was characterized by measuring fluorescence spectra of DBTC (excited at 625 nm) as a function of the surface density of S135 in the mixed monolayer at constant area. In the presence of S135, the fluorescence is partly quenched, see Figure 1. The surface density of the acceptor was varied a) by monolayer compression; b) by variation of the molar fraction of S135 in the mixed monolayer C20:S135. By applying a hard disk model (in analogy to the hard sphere model in solution) the critical distance  $r_{DA}$  of PET in this 2D system here has been evaluated, and a value of  $r_{DA} = 1.5$  nm was found.



**Figure 1:** Reflection spectra of DBTC:C20 = 1:1 (full line) and DBTC:C20:S135 = 20:20:1 (dashed line) and fluorescence spectra excited at 625 nm of DBTC:C20 = 1:1 (dotted line) and DBTC:C20:S135 = 20:20:1 (dashed-dotted line) at an area per C20,  $A_{C20} = 0.3$  nm<sup>2</sup>; fluorescence of DBTC:C20:S135 was corrected for the slightly smaller reflection at 635 nm; subphase: water, 20°C.

1. H. Kuhn and D. Möbius in *Investigations of Surfaces and Interfaces-Part B*, ed. B. W. Rossiter and R. C. Baetzold. Physical Methods of Chemistry Series, 2nd ed., Vol. IXB, Wiley & Sons, Inc. New York 1993, p. 375-542.

## PHOTOPHYSICAL STUDIES ON A DONOR-BRIDGE-ACCEPTOR DYAD AND A TETRAD. PROOF OF CONFORMATIONAL CHANGES UPON ELECTRON TRANSFER

**Victor Martínez-Junza,<sup>1</sup> Silvia E. Braslavsky,<sup>1</sup> Michael N. Paddon-Row<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Max-Planck-Institut für Strahlenchemie, Stiftstr. 34-36, D-45413 Mülheim a.d. Ruhr.

<sup>2</sup>School of Chemistry, The University of New South Wales, Sydney, NSW 2052, Australia.

Time resolved laser-induced optoacoustic spectroscopy was used to study the volume changes associated with the electron transfer taking place in the excited state of two donor-bridge-acceptor compounds (A-bridge-D). The first compound is a U-shaped tetrad where terminal zinc tetraarylporphyrin ( $P_{Zn}$ ) and methyl viologen ( $MV^{2+}$ ) chromophores are bound by a semi-rigid bridge. The second one is a dyad where the same terminal chromophores are linked by a flexible seven-atom chain.

Photophysical measurements demonstrate that rapid electron transfer occurs in these molecules between the porphyrin and the viologen to form ( $P^{+}$ -bridge- $MV^{+}$ ).<sup>1-2</sup> It was proposed that electrostatic repulsion between the positively charged end groups resulting from photoinduced electron transfer increases the average acceptor-donor distance, this resulting in a major conformational change.<sup>1,3</sup>

During the analysis of the signals obtained by optoacoustic measurements, two components are observed. The first one is associated with the formation of a radical and a triplet state, and the second one with their decay. An expansion larger than 100 ml/mol is observed for the first component, whereas a similar contraction is observed for the second one.

The ratio between the dipole moment ( $\mu$ ) and the effective radius ( $r$ ), ( $\mu^2/r^3$ ), is available from a Lippert-Mataga plot of the fluorescence emission maximum versus the solvent polarity.<sup>4</sup> For the dyad and the tetrad we estimated a value of  $\mu^2/r^3$  equal to 10 and 9.2 kJ/mol, respectively. With this value it is possible to calculate an electrostriction volume change,<sup>5</sup> which in both cases is less than 3 ml/mol and much smaller than the volume change observed by photoacoustic measurements.

The large difference between the optoacoustic volume change and the calculated electrostriction volume supports the concept of a volume change associated with conformational changes in the molecules upon photoelectron transfer.

1. N.J. Head, J. Thomas, M.J. Shepard, M.N. Paddon-Row, *J. Photoch. Photobio. A* **2000**, *133*, 105.

2. K.A. Jolliffe, T.D.M. Bell, K.P. Ghiggino, S.J. Langford, M.N. Paddon-Row, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 915.

3. T.D.M. Bell, K.A. Jolliffe, K.P. Ghiggino, A.M. Oliver, M.J. Shepard, S.J. Langford, M.N. Paddon-Row, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 10661.

4. X.Y. Lauteslager, B. Wegewijs, J.W. Verhoeven, A.M. Brouwer, *J. Photoch. Photobio. A* **1996**, *98*, 121.

5. B. Wegewijs, J.W. Verhoeven, S.E. Braslavsky, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 8890.

## TRATAMIENTO DE AGUAS MEDIANTE FOTOQUÍMICA SOLAR: UNA VISIÓN GENERAL

**M. I. Maldonado Rubio, S. Malato Rodríguez, Julián Blanco Gálvez, Diego Alarcón Padilla y Wolfgang Gernjak**

*Plataforma Solar de Almería-CIEMAT. Ctra. Senés, s/n. 04200 Tabernas- Almería. España. mignacio.maldonado@psa.es*

La protección y conservación de los recursos naturales constituye hoy día una de las principales preocupaciones sociales. Entre estos recursos naturales destaca el agua, lo que lleva a la necesidad de su adecuado uso y reciclaje. Las operaciones de tratamiento terciario, actualmente implantadas en las depuradoras, parecen no ser eficaces para conseguir aguas con un mínimo contenido en los contaminantes no biodegradables como plaguicidas, fenoles, antibióticos, etc. Por ello, resultan necesarias otras etapas de tratamiento que logren este objetivo. En este sentido, los Procesos de Oxidación Avanzada (POAs) posiblemente constituyan en un futuro próximo uno de los recursos tecnológicos más utilizados en el tratamiento de aguas contaminadas con productos orgánicos procedentes de efluentes industriales, que no son tratables mediante técnicas convencionales debido a su elevada estabilidad química y/o baja biodegradabilidad<sup>1</sup>.

El principal inconveniente de los POAs está en su elevado coste por el uso de reactivos caros (p.e. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) y/o elevado consumo energético (lámparas para generar radiación UV) y es obvio que nunca deben utilizarse como alternativa a tratamientos más económicos, como la biodegradación. Otro aspecto importante relacionado con los POAs es su aplicabilidad en función del contenido orgánico de las aguas, expresado como DQO (Demanda Química de Oxígeno). Únicamente aguas residuales con un contenido <5 g L<sup>-1</sup> de DQO pueden ser susceptibles de ser tratadas mediante esas tecnologías, debido fundamentalmente al elevado coste de reactivos y/o energía, así como a razones de índole cinético (adsorción en catalizador, absorción de luz, consumo de oxígeno durante la oxidación, etc).

Una de las razones que han hecho a los POAs ser objeto de un creciente interés<sup>2</sup>, es la posibilidad de utilizar energía solar como fuente de fotones, con el consiguiente ahorro energético y ventajas medioambientales que ello supone. En todo caso, únicamente dos procesos<sup>3</sup> pueden ser llevados a cabo utilizando radiación solar: fotocatalisis heterogénea mediante TiO<sub>2</sub> y fotocatalisis homogénea mediante foto-Fenton. El primer proceso utiliza un semiconductor (generalmente TiO<sub>2</sub>, por ser foto y quimioestable, inocuo y barato) que es capaz de generar radicales hidroxilo si está en contacto con agua y se ilumina con radiación de longitud de onda adecuada. En cuanto a la fotocatalisis mediante foto-Fenton, el renovado interés de los investigadores por este método clásico, está basado en que la utilización de la radiación para reducir el Fe<sup>3+</sup> lo ha convertido en especialmente atractivo. Mediante la utilización de radiación UV-Visible el método puede considerarse catalítico y además, no son necesarios reactivos o dispositivos muy complicados: únicamente sales de hierro e hidrógeno peróxido. En este trabajo se pretende hacer una revisión de este tema desde el punto de vista de la tecnología y aplicaciones.

1. A. Fernández-Alba, A. Rodríguez, E. García-Calvo. *Wat. Res.* **2000** 34(2), 366-385.

2. IWA 3<sup>rd</sup> Conference on Oxidation Technologies for Water and Wastewater Treatment. *Goslar, Germany*. 18- 22 May **2003**.

3. S. Malato, J. Blanco, A. Vidal, C. Richter. Photocatalysis with solar energy at a pilot-plant scale: an overview. *Appl. Catal. B: Environ.*, **2002** 37, 1-15.

## FOTOSENSIBILIZACIÓN DE QUERATINOCITOS EN CULTIVO POR Zn(II)-FTALOCIANINA

**Sergio Galáz, Rocío Arranz, María Pacheco, Santiago Rello, Vanessa Moreno, Angelo Gámez, Javier Cristóbal, Virginia Fernández, Juan Carlos Stockert, Magdalena Cañete, Ángeles Villanueva y Ángeles Juarranz**

*Departamento de Biología, Facultad de Ciencias, Universidad Autónoma de Madrid, Cantoblanco, 28049 Madrid. España. angeles.juarranz@uam.es*

Los excelentes resultados que se están obteniendo en el tratamiento de diversos tumores mediante Terapia Fotodinámica, han potenciado la búsqueda de compuestos fotoactivos más eficaces que el Photofrin®, actualmente utilizado en esta modalidad terapéutica. En este sentido, hemos estudiado las propiedades fotosensibilizadoras de la Zn(II)-ftalocianina (ZnPc) en cultivos de queratinocitos de ratón (Pam-212) (no tumorigénicos) y en estos mismos sobreexpresando de forma estable el oncogén *ras* (Pam-Ras) (tumorigénicos).

En ausencia de luz la ZnPc solo afectó a la viabilidad de ambos tipos celulares (estimada mediante el ensayo colorimétrico del MTT) cuando las células se incubaron durante 18 h con elevadas concentraciones del compuesto ( $5 \times 10^{-6}$ M). Sin embargo, la acción combinada de ZnPc y luz roja ( $\lambda > 600$  nm,  $21 \text{ mW/cm}^2$ ), provocó una inactivación en Pam-212 y Pam-Ras que dependía tanto de la concentración de droga como del tiempo de irradiación utilizados. Las condiciones de tratamiento de ZnPc  $2.5 \times 10^{-7}$ M, 2 h de incubación y 3 min de irradiación ocasionaron un 80% de letalidad ( $DL_{80}$ ), mientras que la letalidad del 100% ( $DL_{100}$ ) se obtuvo con concentraciones y tiempos de irradiación mayores ( $10^{-6}$ M, 10 min de irradiación).

La mayor parte de las células sometidas a  $DL_{80}$  tendían a redondearse y a perder la adhesión entre ellas y con el sustrato conforme transcurría el tiempo después del tratamiento fotodinámico. Los estudios morfológicos (tinción con azul de toluidina o Hoechst-33258 para microscopía de campo claro o fluorescencia, respectivamente) realizados a diferentes tiempos después de a exposición a la luz, mostraron que estas células presentaban núcleos con cromatina fragmentada característica de células en apoptosis. Por el contrario, las células sometidas a  $DL_{100}$  mostraron morfologías necróticas (pérdida de citoplasma, núcleos con cromatina compacta e irregularmente fragmentada), a la vez que se mantenían estrechamente unidas unas a otras y al sustrato.

Los resultados obtenidos muestran que, bajo las condiciones experimentales utilizadas, no hay diferencias significativas de respuesta al tratamiento fotodinámico entre ambas líneas celulares (Pam-212 y Pam-Ras). No obstante, se están llevando a cabo estudios adicionales relacionados con la cinética de penetración de la ZnPc que permitirán confirmar estos resultados.

## EFFECTOS FOTODINÁMICOS INDUCIDOS POR EL DERIVADO PORFIRÍNICO CF3 EN CÉLULAS TUMORALES HUMANAS

**María Pacheco,<sup>a</sup> Santiago Rello,<sup>a</sup> Ángeles Villanueva,<sup>a</sup> Sergio Galaz,<sup>a</sup> Alfonso Blázquez,<sup>a</sup> Edgardo Durantini,<sup>b</sup> Viviana Rivarola,<sup>c</sup> Ángeles Juarranz,<sup>a</sup> Magdalena Cañete<sup>a</sup> y Juan Carlos Stockert<sup>a</sup>**

<sup>a</sup>*Departamento de Biología, Facultad de Ciencias, Universidad Autónoma de Madrid. Ciudad Universitaria de Cantoblanco, E-280489 Madrid. España. angeles.villanueva@uam.es*

<sup>b</sup>*Departamento de Química y Física, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad Nacional de Río Cuarto. 5800 Río Cuarto. Argentina.*

<sup>c</sup>*Departamento de Biología Molecular, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad Nacional de Río Cuarto. 5800 Río Cuarto. Argentina.*

En los estudios de Terapia Fotodinámica del cáncer están cobrando gran interés aquellos fotosensibilizadores que son capaces de interferir en el ciclo de división celular, para así inducir un daño que lleve a la muerte de la célula.

En esta comunicación se muestran los efectos fotoinactivadores de la porfirina asimétrica lipofílica 5-(4-N-(N-2',6'-dinitro-4'-trifluorometilfenil)-aminofenil)-10,15,20-tris(2,4,6-trimetoxifenil) porfirina (abreviadamente CF3) sobre células HeLa de carcinoma humano.

Se desarrollaron tratamientos con CF3 -incorporada en liposomas- a una concentración de  $5 \times 10^{-6}$  M, con tiempos de incubación de 3 o 18 horas. En experimentos previos, se determinó la carencia de citotoxicidad del fotosensibilizador tras una incubación de 18 horas en ausencia de luz. Por el contrario, los experimentos demostraron que las células incubadas 18 horas y seguidamente irradiadas con luz azul-violeta ( $8\text{mW/cm}^2$ ) durante 7 minutos mostraban a las 8 horas una masiva presencia de células apoptóticas (76%). Asimismo se observa que una irradiación de 15 minutos induce necrosis.

Las alteraciones morfológicas que permiten reconocer los tipos de muerte celular fueron analizadas mediante la tinción con azul de toluidina y Hoechst 33258. La identificación se confirmó mediante electroforesis del ADN. Para ampliar el estudio morfológico de la apoptosis se recurrió a la microscopía electrónica de barrido.

Los tratamientos de 3 horas de incubación con CF3, tanto si eran seguidos de 5 o 7 minutos de irradiación, provocan la interrupción del ciclo celular en metafase -que se observa a las 18 horas de la irradiación-. El incremento del índice mitótico pasa de un 4.5 % en los cultivos control, a un 21% tras 5 minutos de irradiación y a un 25% con una irradiación de 7 minutos. Un 32% de las células detenidas en mitosis mostraron un huso mitótico desorganizado. 48 horas después del bloqueo metafásico, el 64% de las células del cultivo se encontraban en apoptosis.

Consideramos que la CF3 es un importante fotosensibilizador para la investigación en Terapia Fotodinámica del cáncer, gracias a su posible uso modulado en función del tiempo de incubación y la dosis de luz para conseguir desencadenar tanto la apoptosis, mediada o no por un bloqueo metafásico previo, como procesos necróticos.

## CARACTERIZACIÓN DE LOS MECANISMOS DE MUERTE CELULAR INDUCIDOS POR TERAPIA FOTODINÁMICA MEDIANTE MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO

**Santiago Rello, Sergio Galaz, María Pacheco, Angelo Gámez, Vanessa Moreno, Javier Cristóbal, Magdalena Cañete, Ángeles Juarranz, Juan Carlos Stockert y Ángeles Villanueva**

*Departamento de Biología, Facultad de Ciencias, Universidad Autónoma de Madrid, Ciudad Universitaria de Cantoblanco, 28049 Madrid, España. angeles.villanueva@uam.es*

Son bien conocidos los dos mecanismos por los que las células mueren: necrosis y apoptosis, que difieren morfológica y bioquímicamente. En términos generales, la necrosis es un proceso pasivo que se produce como respuesta inmediata a una lesión de elevada intensidad. Por el contrario, la muerte celular programada o apoptosis es un proceso activo y complejo que se desencadena como respuesta a un estímulo procedente del medio externo o del propio interior de la célula. Este tipo de muerte celular está implicada en procesos tan importantes como: las enfermedades neurodegenerativas, la carcinogénesis y las propias terapias antineoplásicas.

La Fotoquimioterapia o Terapia Fotodinámica, debido a su ausencia de efectos secundarios, es una modalidad de terapia oncológica que se encuentra en plena expansión. Está basada en la muerte de las células neoplásicas por la acción de compuestos fotosensibilizadores, que se acumulan preferentemente en el tejido tumoral. La posterior irradiación del área afectada con luz de longitud de onda adecuada para producir la fotoactivación del compuesto, origina oxígeno singlete que es el principal agente citotóxico responsable de la regresión tumoral.

La correcta identificación del mecanismo de muerte celular inducido por cualquier tratamiento -no sólo fotodinámico- requiere el empleo de más de un tipo de ensayo, siendo el criterio morfológico el más aceptado. En esta comunicación se caracterizan, mediante microscopía electrónica de barrido, las alteraciones morfológicas que identifican la necrosis y la apoptosis inducidas por tratamientos fotodinámicos de distinta intensidad en cultivos celulares. Asimismo y con fines comparativos, se efectuaron protocolos estándar para la inducción de los dos tipos de muerte celular; concretamente se emplearon concentraciones de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> causantes de necrosis y etopósido (VP-16), un conocido desencadenante de apoptosis.

Todas las características morfológicas que definen a la apoptosis –reducción del volumen celular, redondeamiento y formación de “burbujas” en la superficie- pudieron ser observadas después del tratamiento fotodinámico de células tumorales humanas HeLa con Zn-ftalocianina y el derivado porfirínico CF3 en condiciones ya ensayadas. De la misma forma empleando los fotosensibilizadores en dosis más lesivas, se provocó el proceso necrótico, caracterizado por un rápido aumento del volumen celular con deformaciones de gran tamaño de la membrana plasmática; el proceso conlleva el daño irreversible de dicha membrana con pérdida del contenido celular. Estos resultados se demostraron congruentes con los obtenidos con los protocolos estándar citados anteriormente.

## FOTOINACTIVACIÓN DE CÉLULAS TUMORALES HUMANAS (A-549) POR EL DERIVADO PORFICÉNICO TPPo-Pd

**Cristina Ortega,<sup>a</sup> Anna Gavaldá,<sup>b</sup> Javier Cristobal,<sup>a</sup> Angeles Juarranz,<sup>a</sup> Santi Nonell,<sup>b</sup>  
Jordi Teixidó,<sup>b</sup> Jose I. Borrell,<sup>b</sup> Angeles Villanueva,<sup>a</sup> Juan Carlos Stockert<sup>a</sup> y  
Magdalena Cañete<sup>a</sup>**

<sup>a</sup>Departamento de Biología, Facultad de Ciencias, Universidad Autónoma de Madrid, Ciudad Universitaria de Cantoblanco, 28049 Madrid-España. [magdalena.canete@uam.es](mailto:magdalena.canete@uam.es)

<sup>b</sup>Grup d'Enginyeria Molecular, Institut Químic de Sarrià, Universitat Ramon Llull, Via Augusta 390, 08017 Barcelona-España.

Aunque la terapia fotodinámica (TFD) ya está siendo aplicada como técnica terapéutica, dada la complejidad de sus mecanismos de acción *in vivo*, todavía no se han conseguido esclarecer por completo los mecanismos que inducen la regresión tumoral. Por esto los cultivos celulares constituyen una herramienta muy utilizada para avanzar en el conocimiento del mecanismo fotodinámico (Hilmey y col., 2002).

El diseño de nuevas estructuras macrocíclicas, y diferentes modificaciones en fotosensibilizadores ya conocidos han dado como resultado drogas de segunda generación con propiedades interesantes para la TFD (Ali y van Lier, 1999). Algunos de estos fotosensibilizadores ya están siendo aplicados en estudios *in vivo* y clínicos, destacando entre ellos nuevas porfirinas, ftalocianinas, porfíricos, benzoporfirinas y clorinas (Guardiano y col., 1989; Reddi y col., 1990; Runnels y col., 1999; Granville y col., 2001).

El resultado del proceso fotodinámico es el daño celular y muerte de las células neoplásicas por necrosis o bien mediante un proceso apoptótico (Oleinick y Evans, 1998; Granville y col., 2001). La inactivación celular por uno u otro mecanismo (necrosis o apoptosis) depende a su vez de múltiples factores, y un mismo fotosensibilizador puede producir ambos tipos de muerte celular dependiendo del protocolo experimental. También se ha descrito una respuesta diferencial a los tratamientos fotodinámicos, dependiendo de la línea celular en la que se experimente (He y col., 1994; Luo y col., 1996; Kessel y col., 1997; Wyld y col., 2001).

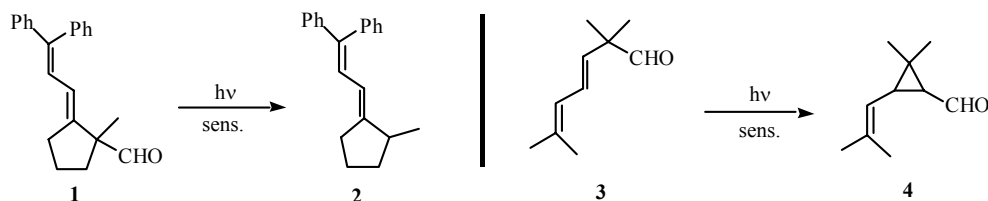
El porfírico TPPo-Pd aplicado en células de carcinoma de pulmón humano (A-549) a dosis equivalentes a las usadas previamente en células HeLa (Cañete y col., 2000) produce, a diferencia de éstas, una inactivación celular por un mecanismo necrótico, que se manifiesta tanto en los cambios morfológicos que se observan en las células, como en las electroforesis de ADN realizadas comparando cultivos control, tratados y privados de suero. El citoesqueleto (actina, tubulina), resulta irreversiblemente dañado a tiempos tempranos después del tratamiento. La distinta vía de muerte celular (considerando las mismas condiciones experimentales) parece estar determinada en este caso por el tipo celular.

## NUEVAS REACCIONES FOTOQUÍMICAS DE COMPUESTOS CARBONÍLICOS $\beta,\gamma$ -INSATURADOS

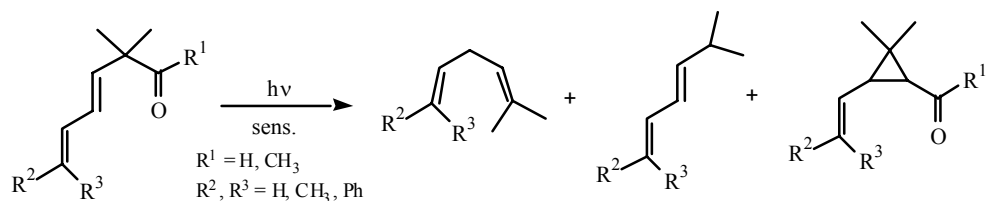
Diego Armesto, Maria J. Ortiz, Antonia R. Agarrabeitia y Noureddin El Boulifi

Departamento de Química Orgánica, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Complutense, 28040-Madrid. España. darmesto@quim.ucm.es

Recientemente, nuestro grupo de investigación ha descrito nuevas reacciones de transposición oxa-di- $\pi$ -metano (ODPM), descarbonilaciones y migraciones 1,3 de acilo en aldehídos  $\beta,\gamma$ -insaturados, que tienen lugar por irradiación sensibilizada triplete.<sup>1,2</sup> Así, la irradiación sensibilizada de **1** conduce al producto de descarbonilación **2**. Este resultado contrasta con el obtenido en la irradiación sensibilizada de **3** que da lugar al producto de transposición ODPM **4**.<sup>1</sup> La formación de **2** no tiene lugar por excitación del carbonilo, sino que transcurre a través del estado excitado triplete  $T_1(\pi,\pi^*)$  del alqueno, por lo que no puede considerarse como un proceso Norrish Tipo I convencional. Esta nueva reacción tiene lugar cuando el radical resultante de la fisión homolítica del enlace carbonilo-C $\alpha$  se encuentra altamente estabilizado por conjugación.



Con el fin de determinar los factores estructurales que controlan la competencia entre la reacción ODPM y las reacciones análogas a las Norrish Tipo I, se ha llevado a cabo la síntesis y el estudio fotoquímico de una serie de compuestos carbonílicos  $\beta,\gamma,\delta,\varepsilon$ -insaturados.



Los resultados obtenidos demuestran que a medida que se incrementa la conjugación del sistema diénico con grupos fenilo, se produce un aumento en los productos de descarbonilación. Si se disminuye esta conjugación, se observan simultáneamente reacciones de descarbonilación y transposición ODPM. Los acetatos de oxima derivados de aldehídos que no dan la transposición ODPM, dan la transposición 1-ADPM, conduciendo a los correspondientes derivados ciclopropánicos. Otros resultados de interés serán presentados en el Congreso.

1. Armesto, D.; Ortiz, M. J.; Romano, S.; Agarrabeitia, A. R.; Gallego, M. G.; Ramos, A. *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 1459.

2. Armesto, D.; Ortiz, M. J.; Agarrabeitia, A. R.; Aparicio-Lara, S. *Synthesis* **2001**, *8*, 1149.

## PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF POLYMER-SUPPORTED Ru(II) SENSITIZERS FOR SINGLET OXYGEN PHOTOGENERATION

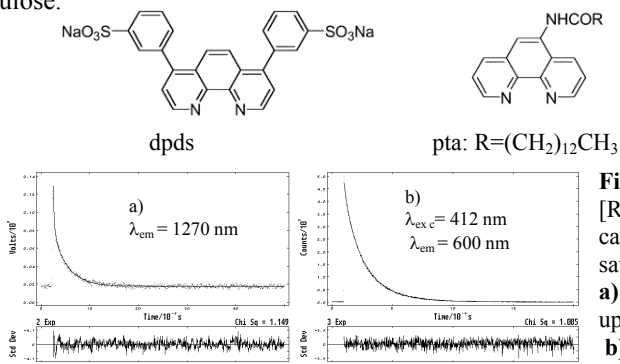
**Diana E. Wetzler, Oscar Seco-Calvo, David García-Fresnadillo, Guillermo Orellana\***  
*Laboratorio de Fotoquímica Aplicada, Departamento de Química Orgánica, Facultad de Química, Universidad Complutense de Madrid, E-28040, Madrid, España.*  
 orellana@quim.ucm.es

Coordination compounds of ruthenium with polyazaheterocyclic ligands have different applications due to their special combination of photophysical, photochemical, redox and structural characteristics. One of their applications is as singlet oxygen ( $^1\text{O}_2$ ) sensitizers. It is known that the properties of Ru(II) complexes are strongly dependent on the microenvironment. Previous work of our group has focused on  $^1\text{O}_2$  production by Ru(II) complexes in different media such as deuterated solvents ( $\text{D}_2\text{O}$ ,  $\text{CD}_3\text{OD}$ ),<sup>1</sup> microheterogeneous media<sup>2,3</sup> and in the presence of DNA.<sup>4</sup>

**Table 1.** Photophysical parameters of Ru(II) complexes<sup>1,2</sup>

Complex	Solvent	$\Phi_{\Delta}^{(a)}$	$P^1\text{O}_2^{(b)}$
[Ru(dpds) <sub>3</sub> ] <sup>4-</sup>	CD <sub>3</sub> OD	1.00	0.94
	D <sub>2</sub> O	0.43	0.79
[Ru(dpds) <sub>2</sub> (pta)] <sup>2-</sup>	CD <sub>3</sub> OD	0.73	0.96
	D <sub>2</sub> O	0.36	0.74

In this work we have compared some results of two anionic complexes: [Ru(dpds)<sub>3</sub>]<sup>4-</sup> (hydrophilic) and [Ru(dpds)<sub>2</sub>(pta)]<sup>2-</sup> (hydrophilic/hydrophobic) supported in cationic cellulose.



**Figure 1.** Typical results for [Ru(dpds)<sub>3</sub>]<sup>4-</sup> supported in cationic cellulose in O<sub>2</sub>-saturated D<sub>2</sub>O. **a)** Kinetics of  $^1\text{O}_2$  emission upon laser-flash excitation. **b)** Emission decay of the photoexcited complex.

**Acknowledgments.** The authors would like to thank MCYT, Spain (PPQ2000-0778-C02), CAM (07M/0082/2000) and the European Union (ICA3-2002-10028) for supporting this project.

1. D. García-Fresnadillo, Y. Georgiadou, G. Orellana, A. M. Braun, E. Oliveros, *Helv. Chim. Acta*, **1996**, *79*, 1222.
2. M. I. Gutierrez, C.G. Martinez, D. García-Fresnadillo, A. M. Castro, G. Orellana, A. M. Braun, E. Oliveros, *J. Phys. Chem. A*, **2003**, *107*, 3397.
3. D. García-Fresnadillo, G. Orellana, *Helv. Chim. Acta*, **2001**, *84*, 2708.
4. A. Hergueta-Bravo, M.E. Jiménez-Hernández, F. Montero, E. Oliveros, G. Orellana, *J. Phys. Chem. A*, **2002**, *106*, 4010.

## SINGLET OXYGEN PHOTOGENERATION BY POLYMER-BOUND Ru(II) SENSITISERS FOR WATER DISINFECTION

M. Emilia Jiménez Hernández, Fabiola Méndez Arriaga, David García Fresnadillo and Guillermo Orellana\*

Departamento de Química Orgánica, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Complutense de Madrid. E-28040 Madrid. orellana@quim.ucm.es

Singlet oxygen (abbreviated  $^1\text{O}_2$ ) can be generated by energy transfer from electronically excited sensitiser to ground state dioxygen ( $^3\text{O}_2$ ). This short-lived species is known to inactivate bacteria efficiently, since one or more  $^1\text{O}_2$ -reactive groups can be found in proteins, lipids and nucleic acids.<sup>1</sup> Among novel and ecologically-friendly water disinfection techniques, the combination of sunlight and a  $^1\text{O}_2$  photosensitiser might be a promising option for areas with insufficient infrastructure but high yearly sunshine.

Based on the quantum yield of  $^1\text{O}_2$  generation upon illumination with blue light (0.5 in water, 1.0 in methanol),<sup>2</sup> we have selected the metal complexes tris(4,7-diphenyl-1,10-phenanthroline)ruthenium(II), abbreviated RDP<sup>2+</sup>, and tris(1,10-phenanthrolinyl-4,7-bis(benzenesulfonate)ruthenate(II), abbreviated RSD<sup>4-</sup>. We have also synthesised tris(4,4'-dinonyl-2,2'-bipyridine)ruthenium(II), abbreviated RBN<sup>2+</sup>, a complex bearing highly hydrophobic ligands. In order to remove readily the sensitiser after its photodynamic action (microorganism inactivation), we have attached these metal complexes to suitable polymer supports. Different materials have been employed, namely porous silicone and cationic derivatives of nylon, poly(vinylidene difluoride) and cellulose. Sensitiser loading is in the order of 3–30 mg/g of polymer. The excited-state lifetimes of supported dyes equilibrated with  $\text{O}_2$ -free water were measured (0.2–4  $\mu\text{s}$ ), and their corresponding quenching rate constants by  $\text{O}_2$  ( $2 \times 10^8$  to  $6 \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ ) have been determined. Singlet oxygen photogeneration in heterogeneous phase has been evaluated using both  $^1\text{O}_2$  scavengers (imidazole/*N,N*-dimethyl-*p*-nitrosoaniline system) and by the characteristic  $^1\text{O}_2$  NIR emission via time-resolved laser techniques. Using the latter method,  $^1\text{O}_2$  emission lifetimes in the 3–33  $\mu\text{s}$  range were found.

For laboratory-scale water disinfection assays we have assembled a homemade microreactor using a Xe lamp (150 W) as the light source. Water samples were recirculated by means of a peristaltic pump. Among bacteria commonly found in water, *Escherichia coli* (Gram-) and *Enterococcus faecalis* (Gram+) have been selected as test microorganisms. Noticeable disinfection has been observed with the RDP<sup>2+</sup>/silicone system, for which a rate of cell inactivation by  $^1\text{O}_2$  up to  $10^3$  bacteria/h was measured. RDP<sup>2+</sup> strongly binds to this support and photosensitiser leaching out has not been detected. On the contrary, no disinfection by  $^1\text{O}_2$  has been proved for the RSD<sup>4-</sup>/cationic nylon system and significant photosensitiser washing was observed.

*Acknowledgements.* The authors would like to thank MICYT, Spain (PPQ2000-0778-C02), CAM (07M/0082/2000) and Carburos Metálicos, S.A., as well as the European Union (ICA4-CT-2002-10001), for supporting this project and Dr. María Navarro for helpful advise.

1.(a) I. Kruk, Environmental toxicology and chemistry of oxygen species, in *The Handbook of Environmental Chemistry*, Vol. 2, Part 1 (O. Hutzinger, Ed.), pp. 89-138, Springer, Berlin-Heidelberg, 1998. (b) A. Hergueta-Bravo, M.E. Jiménez-Hernández, E. Oliveros, F. Montero, G. Orellana, *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 4010-4017.  
2. D. García-Fresnadillo, Y. Georgiadou, G. Orellana, A.M. Braun, E. Oliveros. *Helv. Chim. Acta* **1996**, *79*, 1222-1238.

## ANALYSIS OF ANTBIOTICS USING MOLECULARLY IMPRINTED POLYMERS AND FLUORESCENT TAGS

Guillermo Orellana,<sup>\*a</sup> Santiago Aparicio,<sup>a</sup> José Molina,<sup>a</sup>  
 María C. Moreno-Bondi,<sup>\*b</sup> Elena Benito<sup>b</sup> and Maria Kempe<sup>c</sup>

<sup>a</sup>Laboratory of Applied Photochemistry, Dpmt. of Organic Chem., Faculty of Chemistry, Universidad Complutense de Madrid. E-28040 Madrid, Spain. orellana@quim.ucm.es

<sup>b</sup>Dpmt. of Analytical Chem., Faculty of Chemistry, Universidad Complutense de Madrid. E-28040 Madrid, Spain. mcmbondi@quim.ucm.es

<sup>c</sup>Dpmt. of Cell and Molecular Biology, Biomedical Center, University of Lund, SE-22184 Lund, Sweden

Molecular imprinting is a versatile technique that allows preparation of materials that contain specific *recognition sites* (for binding or catalysis), with a shape and geometry of functional groups complementary to those present in the template molecule. During the polymer preparation (Fig. 1), the template species (*analyte*) interacts with the functional monomers that are undergoing polymerization in the presence of a cross-linker to form a 3-D structure. After template removal, the polymer will bear cavities with complementary size, geometry and arrangement of functional groups to the target analyte, so that the latter will selectively re-bind after exposure to it. In this way, molecularly imprinted polymers (MIPs) may be an attractive alternative to the costly (and fragile) antibodies currently used for immunoassays.

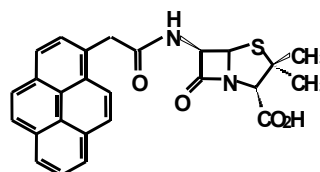
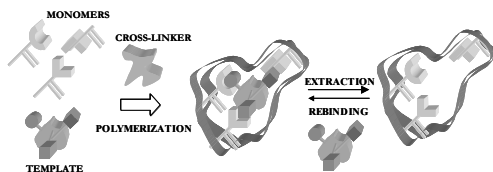


Fig. 1. Schematic representation of the synthesis of a MIP. Fig 2. Structure of a fluorolabelled BLA.

$\beta$ -lactam antibiotics (BLAs) are widely used as therapeutic drugs for the treatment of human and domestic animal infections. The presence of antimicrobial residues in food has adverse effects both on human health (development of resistance, allergies, etc.) and in the food manufacturing industries (e.g. cheese and yoghurt production). The rapid detection of BLAs in milk samples is usually accomplished by microbial inhibitor tests, immunoassays, or receptor/enzymatic assays. Confirmatory methods based on electrophoresis, TLC, VPC or HPLC(-MS) are employed for confirmation and quantification purposes.

We have developed novel *competitive binding* assays using penicillin G-imprinted polymers. To this aim, fluorescent *analogues* that are also recognized by the MIP have been designed and synthesized (Fig. 2).<sup>1</sup> Their interaction with different MIPs and their ability to compete with the template molecule for the binding sites has been evaluated, too. In a different approach, various fluorescent *monomers* were incorporated into penicillin G- selective MIPs as molecular probes of the polymer sites structure and for BLAs optosensor development.

*Acknowledgements.* This work was funded by the European Union ("Quality of life and management of living resources" Programme, QLK1-1999-00902), the Spanish Ministry of Science and Technology ALI1999-1841-CE) and by the Madrid Autonomous Community (CAM-07M/0082/00). E.B.-P. thanks Complutense University for a doctoral grant.

I. G. Orellana, S. Aparicio, M.C. Moreno-Bondi, E. Benito, *Spanish Patent Appl.*, 2002000794.

## UNA APROXIMACIÓN TEÓRICA PARA LOS PROCESOS DE TRANSFERENCIA DE ENERGÍA TRIPLETE-TRIPLETE, EN TÉRMINOS DE SUPERFICIES DE ENERGÍA POTENCIAL PRECISAS: EL CICLOOCTATETRAENO, UN CASO EXTREMO DE NO-VERTICALIDAD

Luis Manuel Frutos,<sup>a</sup> Obis Castaño,<sup>a</sup> José Luis Andrés,<sup>b</sup> Manuela Merchán,<sup>c</sup>  
A. Ulises Acuña<sup>d</sup>

<sup>a</sup>Departamento de Química Física, Universidad de Alcalá, 28871, Alcalá de Henares, Madrid, España. [Obisd.castano@uah.es](mailto:Obisd.castano@uah.es)

<sup>b</sup>Facultad de Ciencias, Universidad Nacional de Educación a Distancia (UNED), C/ Colón, 114, 08222 Tarrasa, Spain.

<sup>c</sup>Instituto de Ciencia Molecular, Dr. Moliner, 50, 46100 Burjassot, Valencia, España.

<sup>d</sup>Instituto de Química Física "Rocasolano", C.S.I.C., Serrano 119, 28006 Madrid, Spain.

La Transferencia de Energía Triplete (TET) de dadores aromáticos al ciclooctatetraeno (COT) es un caso extremo de comportamiento "No-Vertical", donde la velocidad de transferencia para dadores de baja energía es considerablemente más rápida que la predicha en un proceso térmicamente activado del tipo Arrhenius. Se propone un nuevo modelo basado en la Teoría del Estado de Transición para estados no-adiabáticos que recurre al uso de las Superficies de Energía Potencial (SEP) de reactivos y productos calculadas por métodos mecánico-cuánticos. Se demuestra que la velocidad de transferencia viene modulada por un *parámetro de distorsión geométrica*  $\gamma = (2g^2/\kappa_1)^{1/2}$ , donde  $g$

representa la norma del gradiente de energía en la SEP del estado triplete del aceptor y  $\kappa_1$  es la combinación de las constantes de fuerza del aceptor  $S_0$  en la dirección del gradiente. El modelo se aplica al experimento de TET del COT facilitando una interpretación cuantitativa de la anomalía anti-Arrhenius para la velocidad de transferencia. Este modelo prueba, que la disminución de la energía de excitación se debe a la activación térmica de la tensión de los enlaces C=C y a la torsión de los enlaces C-C.

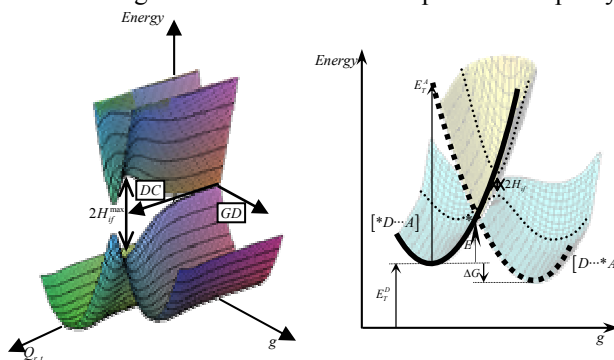


Fig.1 Representación esquemática de las SEP's en la región de cruce entre ambas. Las energías de las dos SEP's se muestran en función de las coordenadas de posición relativa de ambas moléculas  $Q_{r,t}$  así como las coordenadas correspondientes a los vectores GD (Gradient Difference) y DC (Derivative Coupling). Se muestran algunos parámetros importantes de las SEP's.

*Agradecimientos.* Trabajo financiado por los proyectos BQU-2000-0646, BQU-2000-1500 y BQU2001-2926 del Ministerio de Ciencia y Tecnología (MCyT) de España.

## INTERCONVERSIÓN FOTOQUÍMICA ULTRA-RÁPIDA EN EL BARRELENO

**Unai Sancho Rey,<sup>a</sup> Luis Manuel Frutos,<sup>a</sup> Obis Castaño<sup>a</sup>**

<sup>a</sup>Departamento de Química Física, Universidad de Alcalá, 28871, Alcalá de Henares, Madrid, España. *Obisd.castano@uah.es*

La conversión del biciclo[2.2.2]octa-2,5,7-trieno (barreleno) al ciclooctatetraeno (COT) responde al modelo de reacción ultrarrápida en el que una vez excitada la molécula ésta relaja hasta una superficie cruce de estados. Durante dicho proceso de relajación no se pasa por ningún mínimo relativo de la SEP por lo que se trata de un proceso cuya etapa determinante de velocidad es independiente de la temperatura.

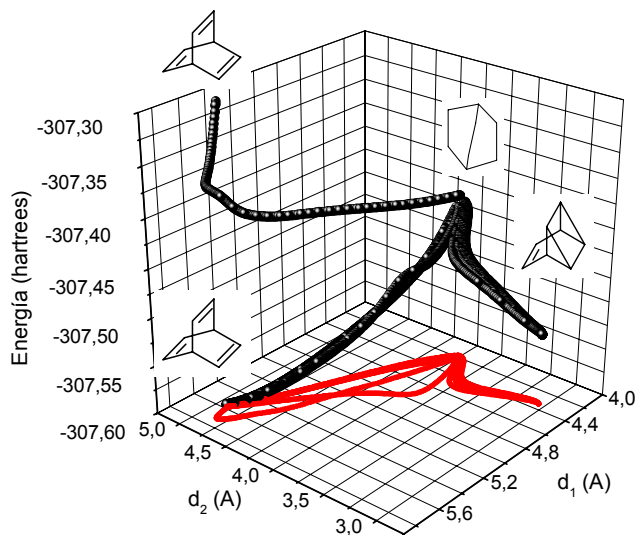
La irradiación directa lleva al barreleno, mediante una excitación vertical, a  $S_1$  desde donde relaja hasta alcanzar una cónica cuya topología de la SEP nos determina dos productos al retornar al estado fundamental. Uno de ellos se trata del propio barreleno, mientras que el otro es un intermedio detectado experimentalmente.<sup>1</sup>

Mediante procesos térmicos el intermedio obtenido se transforma en el COT pasando por un segundo intermedio.

Los cálculos CASSCF(6,6)/6-31G\* llevados a cabo nos permiten realizar el estudio teórico del espectro de absorción<sup>2</sup> de la molécula, así como la asignación de las distintas bandas con sus simetrías correspondientes.

1. (a) Zimmerman, H. E. and Grunewald, G. L., *J. Am. Chem. Soc.*, 88, 183, 1966; (b) Zimmerman, H. E., Binkley, R. W., Givens, R. S., and Sherwin, M. A., *J. Am. Chem. Soc.*, 89, 3932, 1967; (c) Zimmerman, H. E., Binkley, R. W., Givens, R. S., Grunewald, G. L., and Sherwin, M. A., *J. Am. Chem. Soc.*, 91, 3316, 1969.

2. Tomado experimentalmente por Gedanken y Meijere. (A. Gedanken and A. de Meijere, *J. Chem. Phys.*, Vol 88, No. 7, 1988).



Representación de la energía en función de las coordenadas intrínsecas de reacción para el proceso fotoquímico

**FEMTOCHEMISTRY OF NANOSTRUCTURES****A. Douhal,\* M.A. Carranza, M. Sanz, L. Tormo and J.A. Organero***Departamento de Química Física, Sección de Químicas, Fac. de Ciencias del Medio Ambiente, Universidad de Castilla-La Mancha, Avda. Carlos III, S/N 45071 Toledo, Spain.**\*abderrazzak.douhal@uclm.es*

In this contribution, we will present and discuss recent results of femtosecond studies of nanostructures in condensed phases. We will examine the effect of caging on ultrafast reaction dynamics and discuss the related processes under different experimental conditions. The results show an ultrafast (less than 100 fs) dynamics giving birth to intermediates which show femtosecond and picosecond dynamics leading to the final structure at the excited state. We have also examined the effects of isotope (H/D) and excess energy of excitation when gating the emission at different wavelengths of spectrum. We will also show some results of quantum calculations on the studied systems.

*Acknowledgements:* This work was supported by the Ministry of Science and Technology (MCYT, Spain) and “Consejería de Ciencia y Tecnología de la JCCM, Spain” through projects MAT-2002-01829 and PAI-02-004.

C-36

## EFFECTOS HIDROFÓBICOS DE LAS NANOCAVIDADES QUÍMICAS Y BIOLÓGICAS EN LA DINÁMICA DE UN ANÁLOGO DE ANESTÉSICO

**A. Douhal\* y L. Tormo**

*Departamento de Química Física, Sección de Químicas, Facultad de Ciencias del Medio Ambiente, Universidad de Castilla-La Mancha, Avda. Carlos III, S/N 45071 Toledo, Spain.*

\**abderrazzak.douhal@uclm.es*

El efecto de los medios confinados en la espectroscopia y dinámica de colorantes ha sido ampliamente estudiado y los resultados mostraron cambios claros tras la unión hidrofóbica entre el receptor y el huésped.<sup>1-4</sup> En la presente contribución mostraremos resultados de la espectroscopia y dinámica de un compuesto análogo a anestésicos, en disolución y en nanocavidades tanto químicas como biológicas. Para estudiar los efectos producidos, utilizamos distintos disolventes variando su habilidad para formar enlaces de hidrógeno y su polaridad<sup>5</sup>. Los resultados muestran efectos importantes de la encapsulación en la dinámica de la molécula excitada. Mientras que la interacción por enlace de hidrógeno es la principal fuente de los procesos de desactivación ultrarrápida de la molécula, la encapsulación molecular hidrofóbica afecta a la ruta de transferencia de carga.

*Agradecimientos:* A la Consejería de Ciencia y Tecnología de Castilla – La Mancha y al Ministerio de Ciencia y Tecnología (MCYT) de España a través de los proyectos PAI-02-004 y AT2002-01829.

1. A. Douhal, F. Amat-guerri, A.U. Acuña, *Angew.Chem. Int. Ed.(Engl.)* 36 (1997) 1514.
2. I. García-Ochoa et al. *Chemistry, A. Eur. J.* 5 (1999) 897.
3. C.R. Mateo, A. Douhal, *Proc. Nac. Acad. Sci. (USA)* 95 (1998) 7545.
4. A. Douhal, T. Fiebig, M. Chachisvillis, A. H. Zewail. *J. Phys. Chem. A* 102 (1998) 1657; D.P. Zhong, A. Douhal, A.H. Zewail, *Proc. Nat. Acad. Sci. (USA)* 97 (2000) 14056.
5. L. Tormo, J. A. Organero, A. Douhal “Solvent Effects on the Dynamics of an Anesthetic Analogous” “Femtochemistry and Femtobiology” World Scientific Publishing Co (Singapore, 2002).

**GLOBAL COMPARTMENTAL ANALYSIS OF FLUORESCENCE  
DECAY SURFACE FROM 2',7'-DIFLUOROFLUORESCIN:  
NEUTRAL, MONOANION AND DIANION SPECIES**

**Angel Orte, Luis Crovetto, Eva M. Talavera y Jose M. Álvarez-Pez**

*Departamento de Química Física, Facultad de Farmacia, Universidad de Granada,  
Campus Cartuja S/N, E-18071 Granada, Spain. angelort@ugr.es*

Nowadays, 2',7'-difluorofluorescein (Oregon Green 488, OG488) is a widely used fluorophore. This dye showed four prototropic species in a pH range between 1 and 13, cation (C), neutral (N), monoanion (M) and dianion (D). In previous works, we described some aspects of the photophysical behaviour of OG488<sup>1</sup> and fluorescein.<sup>2,3</sup> OG488 monoanion and dianion species were found to behave as independent fluorophores in buffer absence conditions. On the contrary, M and D showed excited-state proton transfer during their lifetime, when a suitable proton donor / acceptor is present.<sup>1</sup>

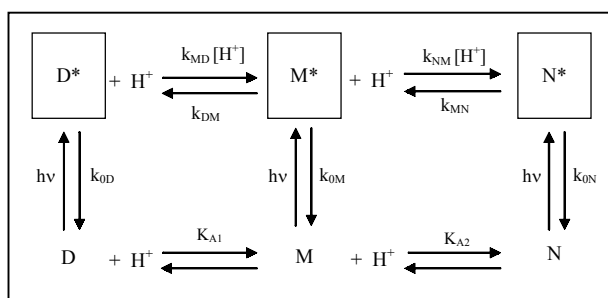
In this work, we used the potentiality of global compartmental analysis applied to fluorescence decay surface analysis, and compared it with global analysis of decay curves. Global compartmental analysis is a very suitable tool to solve complicated excited-state kinetic schemes.<sup>4</sup>

We established in this work a three-state excited-state kinetic scheme, including N\*, M\* and D\* excited species. Seven rate constants were involved (see figure).

The fluorescence decay surface was obtained through single photon timing technique. The excitation source was a mode locked Ti:Sapphire laser.

Different solutions were measured, at various pH between 1 and 11. One excitation wavelength was used (424 nm), while fluorescence emission was acquired at three different wavelengths (515, 550 and 580 nm).

The global three-compartmental analysis of the whole fluorescence decay surface lead to the following results: M\* and D\* behave as independent fluorophores, since rate constants  $k_{MD}$  and  $k_{DM}$  tend to non-competitive values. Recovered deactivation rate constants gave the lifetimes values  $\tau_{DM} = 3.27 \pm 0.03$  ns and  $\tau_{DD} = 4.03 \pm 0.02$  ns. Furthermore, an excited-state process was found between N\* and M\*. Recovered rate values were:  $k_{MN} = (3.9 \pm 1.2) \times 10^7$  M<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup>, and  $k_{NM} = (3.4 \pm 0.9) \times 10^{10}$  s<sup>-1</sup>. A deactivation lifetime,  $\tau_{0N}$ , of  $3.13 \pm 0.01$  ns for the neutral species was obtained.



1. A. Orte, L. Crovetto, R. Bermejo, E.M. Talavera, J.M. Alvarez-Pez. *Luminescence*. **2002**, *17*, 233.

2. J. Yguerabide, E. Talavera, J. M. Alvarez, B. Quintero. *Photochem. Photobiol.* **1994**, *60*, 435.

3. J. M. Alvarez-Pez, L. Ballesteros, E. Talavera, J. Yguerabide. *J. Phys. Chem. A*. **2001**, *105*, 6320.

4. M. Ameloot, N. Boens, R. Adriessen, V. Van den Bergh, F. C. De Schryver. *Methods Enzymol.* **1992**, *210*, 314.

## GLOBAL COMPARTMENTAL ANALYSIS OF THE EXCITED-STATE REACTION BETWEEN FLUORESCHEIN AND ( $\pm$ )-N-ACETYL ASPARTIC ACID

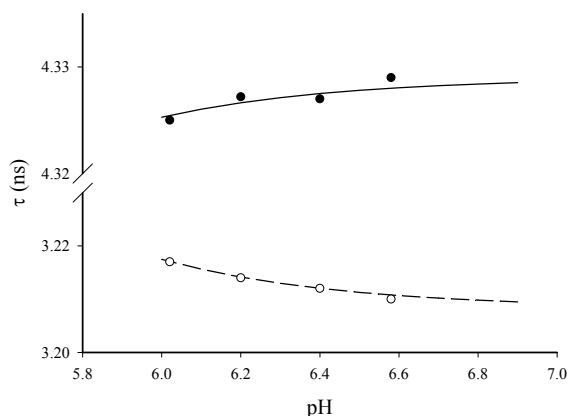
Luis Crovetto, Angel Orte, Eva M. Talavera, Jose M. Álvarez-Pez\*

Department of Physical Chemistry, University of Granada, Cartuja Campus, Granada 18071, Spain.

Fluorescein is a complex fluorophore which at the physiological pH can exist as mono- and dianion forms. In a previous article,<sup>1,2</sup> we showed that fluorescein displays excited-state proton transfer reaction which interconverts the mono- and dianion forms in the presence of a suitable proton donor-acceptor. Since fluorescein is a frequently used fluorescent label in biological systems, it is of interest to know if amino acids with acidic side chains are able to induce fluorescein excited-state proton transfer reactions. We have selected ( $\pm$ )-N-acetyl aspartic acid, NAA, as a model of donor-acceptor which mimics the interaction of the aspartic acid residues with the fluorescent label in native proteins.

We present absorption and emission properties which show convincingly that NAA at 1 M concentration induces excited-state proton transfer reaction between the mono- and dianion of the fluorescein. The kinetics of this excited-state processes was characterized from time-resolved measurements of the fluorescence and the analysis was done within the framework of global compartmental analysis.<sup>3</sup> Thus, we have formulated the fluorescence decay analysis of intermolecular two-state excited-state processes in presence of reactant in terms of compartments. The kinetic equations describing the excited-state species concentrations were derived and the expressions for the fluorescence decay surface were obtained. The experimental fluorescence decay data surface of the fluorescein in the presence of 1 M NAA concentration at different pH, and excitation and emission wavelengths were analyzed via this new global compartmental analysis method, to recover the rate constants, and the spectral parameters related to absorption and emission of the excited-state proton transfer reaction.

In the Figure, the lines were obtained with the theoretical equations from the model and the relevant parameters recovered by global compartmental analysis. The points represent the lifetimes recovered by global biexponential analysis from experimental decay traces at different pH values. The agreement is excellent.



1. J. Yguerabide, E.M. Talavera, J.M. Alvarez, B. Quintero. *Photochem. Photobiol.* **1994**, *60*, 435.
2. J.M. Alvarez-Pez, L. Ballesteros, E.M. Talavera, J. Yguerabide. *J. Phys. Chem. A* **2001**, *105*, 6320.
3. M. Ameloot, N. Boens, R. Andriessen, V. Van den Bergh, F.C. De Schryver. *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 2041.

## ESTUDIO DE LA LOCALIZACIÓN DEL TRIFLUSAL EN MICELAS CATIONICAS DE BROMURO DE CETILTRIMETILAMONIO (CTAB)

**Mónica Ferrit, Fernando Martínez, Carmen del Valle, María López, Rocío Luque**  
*Departamento de Química Física, Facultad de Farmacia, Universidad de Granada, 18071 Campus Cartuja s/n, Granada, España. martimm@ugr.es*

Las micelas son estructuras micro-heterogéneas con una parte hidrofóbica y otra hidrofílica, que puede ser iónica y no iónica. La formación de micelas en medio acuoso es de gran importancia debido a las implicaciones biológicas de dichos sistemas, así como a la interacción de drogas con medios heterogéneos, ya que provoca cambios en algunas propiedades fisicoquímicas de las mismas (espectroscópicas, de solubilidad...)<sup>1</sup>. Por ello con la monitorización de estos cambios es posible, entre otras determinaciones, el análisis del grado de unión droga-micela. En este estudio, se ha utilizado como sistema micelar disoluciones de bromuro de cetiltrimetilamonio (CTAB) y como fármaco el Triflusal o ácido 2-acetoxi-4-trifluorometilbenzoico. Este está relacionado estructuralmente con los salicilatos, y es utilizado por su acción antiagregante plaquetaria en la profilaxis y tratamiento de enfermedades tromboembólicas asociadas a patologías cerebrales y cardiovasculares<sup>2</sup>.

En el presente trabajo se ha llevado a cabo un estudio de la localización del citado fármaco en micelas cationicas de CTAB mediante:

1.- Análisis cinético de la hidrólisis alcalina del Triflusal mediante monitorización espectrofluorimétrica de la aparición del producto de hidrólisis (ác. 2-hidroxi-4-trifluorometilbenzoico o HTB) a  $\lambda_{em} = 413$  nm y  $\lambda_{exc} = 308$  nm, en el cual, mediante la aplicación del modelo de pseudofase micelar se han obtenido las constantes de unión del fármaco a la micela (Ks); para ello se han realizado reacciones de hidrólisis del Triflusal a distintas concentraciones de NaOH: 0.005, 0.01 y 0.02 M a 37 °C y a distintas concentraciones de CTAB comprendidas en el rango 0-0.01 M.

2.- Análisis del efecto de la polaridad del disolvente sobre el desplazamiento de Stokes; para ello se han recogido los espectros de absorción y emisión en los siguientes disolventes: agua, metanol y acetonitrilo, tanto en ausencia como en presencia de CTAB en el rango de concentraciones de 0-0.01 M.

De los resultados obtenidos en el análisis cinético se observa que, una vez alcanzada la concentración micelar crítica, se produce una disminución de la constante de hidrólisis de pseudoprimer orden a medida que aumenta la concentración de CTAB, lo que parece indicar la localización más interna del fármaco en la micela. Este hecho concuerda con los análisis realizados en función de la polaridad del disolvente, ya que se ha observado que, a medida que aumenta la concentración de CTAB el desplazamiento de Stokes producido es mayor. Por otra parte, las Ks obtenidas son elevadas y en todos los disolventes utilizados, el desplazamiento de Stokes obtenido es mayor en presencia de CTAB que en su ausencia, por lo que se puede deducir que el fármaco está colocado más cerca del interior de la micela que de la superficie.

1.-B. Castro, P. Gameiro, J.L.F.C. Lima, C. Matos y S. Reis. *Materials Science and Engineering C*. 2001, 18, p 71-78.

2.-W. McNeely y K.L. Goa, *Drugs*, 1998, 56 (6), 823-833.

C-40

## APPLYCATION OF GLOBAL COMPARTMENTAL ANALYSIS TO FLUORESC EIN EXCITED-STATE PROTON TRANSFER REACTION

Luis Crovetto, Angel Orte, Jose M. Álvarez-Pez, Eva M. Talavera

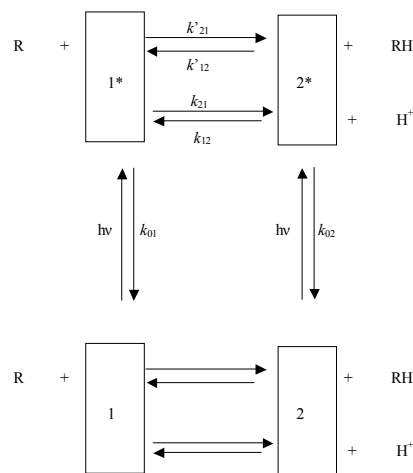
Department of Physical Chemistry, University of Granada, Cartuja Campus, Granada 18071, Spain.

Compartmental models are extensively used in many branches of the biosciences and engineering and the modeling of excited-state processes can also conveniently be done within the framework of compartmental analysis.<sup>1</sup>

In this communication we present fluorescence decay traces for fluorescein in solutions at high phosphate buffer concentration and different pH values. These experimental conditions result in excited-state proton transfer reaction between the mono- and dianion of the fluorescein, and this reaction is sufficiently fast to occur during the excited lifetime of the fluorescein.<sup>2,3</sup>

For this fluorescein monoanion-dianion excited-state proton reaction we have evaluated the kinetic and spectral parameters. To determine these fundamental parameters, a multidimensional fluorescence decay data surface was measured at different pH values and two excitation wavelengths.

The analysis of the decay times and the preexponentials was done by two ways. First, a simple nonlinear least squares method to fit the experimental data of lifetimes and preexponential corrected factors to equations derived from the kinetic model was employed. To recover these data, six decays at the same experimental conditions were analyzed by global biexponential analysis in which the lifetimes and preexponentials were linked. Second, the entire fluorescence decay surface at different pH values and  $\lambda^{\text{ex}}$  was analyzed by a new implementation of global compartmental analysis according to the Scheme shown. The results convincingly show that the later analysis method needs a shorter number of experimental data than the conventional method. Moreover, it has the additional advantage that the parameters of interest were determined directly from the complete decay data surface in a single step.



1. M. Ameloot, N. Boens, R. Andriessen, V. Van den Bergh, F.C. De Schryver. *J. Phys. Chem.* **1991**, 95, 2041.

2. J. Yguerabide, E.M. Talavera, J.M. Alvarez, B. Quintero. *Photochem.. Photobiol.* **1994**, 60, 435.

3. J.M. Alvarez-Pez, L. Ballesteros, E.M. Talavera, J. Yguerabide. *J. Phys. Chem. A* **2001**, 105, 6320.

**GLOBAL COMPARTMENTAL ANALYSIS OF FLUORESCENCE  
DECAY SURFACES FROM 2',7'-DIFLUOROFLOURESCIN IN  
EXTREME ACIDIC AQUEOS MEDIA**

A. Orte,<sup>a</sup> L. Crovetto,<sup>a</sup> N. Boens,<sup>b</sup> A. L. Maçanita,<sup>c</sup> E. M. Talavera,<sup>a</sup>  
J. M. Álvarez – Pez<sup>a</sup>

<sup>a</sup>Department of Physical Chemistry, Faculty of Pharmacy, University of Granada, Campus Cartuja. 18071- Granada, Spain. jalvarez@ugr.es

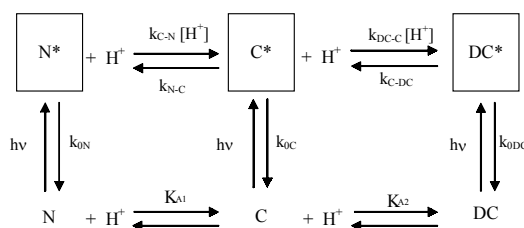
<sup>b</sup>Department of Chemistry, K. U. Leuven, Celestijnenlaan 200F, 3001 Heverlee, Belgium

<sup>c</sup>ITQB, Ap. 127, Avda. da Republica (EAN), 2781-901, Oeiras, Portugal

A complicated three-state excited-state process has been analyzed, through time-resolved fluorescence measurements and global compartmental analysis. The system involves photoacids, organic compounds which become more acidic upon electronic excitation.<sup>1</sup> The sudden increase in acidity causes the photoacid to dissociate in aqueous solutions within its excited-state lifetime.

2',7'-difluorofluorescein is a widely used dye.<sup>2</sup> We found that this molecule presents photoacid behaviour in very acidic aqueous media according to steady-state fluorescence measurements. While neutral (N) and cationic (C) forms are well-known in fluorescein derivatives,<sup>3,4</sup> a second protonation is possible in 2',7'-difluorofluorescein at very extreme pH conditions.<sup>5</sup> Hence, a dicationic form (DC) is considered. We developed an excited-state kinetic scheme including excited-state proton transfers between prototropic species present at this pH range (N, C, and DC), and their deactivation processes.

Time-resolved fluorescence decay surfaces were recorded using mode locked Ti:Sapphire laser excitation, and the single photon timing technique. Seven solutions, at different H<sup>+</sup> concentrations, were measured, at six emission wavelengths, at a single excitation wavelength, and two time scale windows. This experiment set-up should assure identifiability of global compartmental analysis.



Global analysis of fluorescence decay traces from each solution showed the best fitting within a tri-exponential model. Seven rate constants were recovered through global compartmental analysis. The excited-state reaction model is in good agreement with experimental results up to [H<sup>+</sup>] = 5 M. Above this

concentration, these extreme conditions (acidity, viscosity, etc.) cause deviations of the theoretical model, and the decay times showed unusual tendencies. Therefore, additional processes could be taken into account, such as time-dependent rate constants, degradation reactions or proton geminate recombination.

1. J.F. Ireland, P.A.H. Wyatt. *Advan. Phys. Org.* **1976**, 12, 131.
2. R.P. Haugland, Handbook of Fluorescent Probes and Research Chemicals, 6th ed., Molecular Probes, Corvallis, OR, USA, 1996
3. H. Leonhardt, L. Gordon, R. Livingston. *J. Phys. Chem.* **1971**, 75, 245.
4. W.C. Sun, K.R. Gee, D.H. Klaubert, R.P. Haugland. *J. Org. Chem.* **1997**, 62, 6469.
5. D.S. Veselinovic, M.V. Obradovic, S.B. Tosic. *J. Serb. Chem. Soc.* **1999**, 64, 533.

C-42

## ESTUDIO FLUORIMÉTRICO DE LA DESDIAZOACIÓN DEL ION *p*-HIDROXIBENCENODIAZONIO EN PRESENCIA DE CARBOXIFLUORESCINA

**Bartolomé Quintero, M<sup>a</sup> Carmen Cabeza, M<sup>a</sup> Isabel Martínez, M<sup>a</sup> Pilar Gutiérrez, Pedro J. Martínez**

Dpto. Química Física. Facultad de Farmacia. Universidad de Granada. 18071 Granada. España. [bqosso@ugr.es](mailto:bqosso@ugr.es)

El ion *p*-hidroxibencenodiazonio (PDQ), que se encuentra presente en el hongo no comestible *Agaricus xanthodermus*, induce la ruptura de las cadenas de ADN y la formación de aductos en la posición C8 de los residuos de guanina en el ADN. Asimismo es conocido que PDQ provoca la aparición de tumores cuando se administra repetidamente en forma de sal sulfato por vía subcutánea.

La desdiazooación de PDQ en un medio acuoso a pH neutro ha sido estudiada por nuestro grupo.<sup>1,2,3</sup> Hemos propuesto que, en oscuridad y en ausencia de sustancias reductoras, la desdiazooación de PDQ ocurre por un mecanismo homolítico iniciado por los iones hidroxilos pero que se acelera gracias a la formación, como productos de la desdiazooación, de hidroquinona y del radical semiquinona.

En el proceso de desdiazooación tiene lugar la aparición, además, de radicales arilos y peroxilos. Los resultados de un análisis cromatográfico por HPLC de la interacción de PDQ con el ácido 2-metil-2,5-ciclohexadienocarboxílico pueden ser interpretados como evidencia indirecta de la participación de los radicales peroxilos.

Sin embargo, los resultados de un posterior análisis fluorimétrico parecen no corroborar los datos cromatográficos. El ataque de los radicales sobre la carboxifluoresceína provoca un descenso de la fluorescencia registrada a  $\lambda_{exc} = 470$  nm y  $\lambda_{em} = 518$  nm. Este ataque puede ser evitado utilizando un Trolox, un antioxidante soluble en agua análogo a la vitamina E. Nuestros datos indican que ninguna concentración de Trolox evita el descenso de fluorescencia inducido por la desdiazooación de PDQ. Este efecto es, sin embargo, evitado por diferentes concentraciones de etanol. Un análisis cromatográfico confirma, en este caso, la aparición de fenol como resultado de la abstracción de un átomo de hidrógeno por parte del radical arilo. Se discuten los datos experimentales obtenidos sobre la base de la incapacidad de Trolox para capturar los radicales peroxilos producidos en la desdiazooación de PDQ.

*Agradecimientos.* Parte de este trabajo corresponde a un proyecto coordinado financiado por la Consejería de Educación y Ciencia de la Junta de Andalucía (Acc. Coord.. 2001).

1. B. Quintero, J.J. Morales, M. Quirós, M.C. Cabeza, M.I. Martínez-Puentedura. *Free Rad. Biol. Med.* **2000**, 29, 464
2. B. Quintero, M.C. Cabeza, M.I. Martínez, M.P. Gutiérrez, F. Boscá, M.A. Miranda. Actas de la V Reunión de Fotoquímica. Torremolinos (Málaga) **20013**. B. Quintero, M.C. Cabeza, M.I. Martínez, P. Gutiérrez, P.J. Martínez (Accepted to be published in *Can.J.Chem.*)

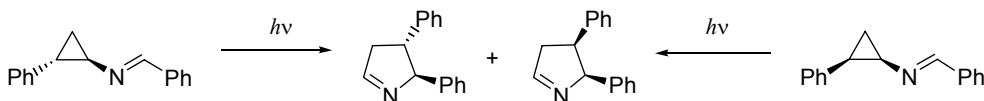
## ASPECTOS MECANÍSTICOS Y ESTUDIO COMPUTACIONAL DE LA FOTOTRANSPOSICIÓN DE *N*-CICLOPROPILIMINAS

Pedro J. Campos, Miguel A. Rodríguez, Diego Sampedro y Alberto Soldevilla

Departamento de Química, Universidad de La Rioja, Grupo de Síntesis Química de La Rioja, Unidad Asociada al CSIC, Madre de Dios 51, E-26006 Logroño, La Rioja. [pedro.campos@dq.unirioja.es](mailto:pedro.campos@dq.unirioja.es)

La transformación de *N*-ciclopropiliminas en 1-pirrolinas se encuadra dentro de las reacciones de *hetero*-vinilciclopropanos, siendo un caso particular de la transposición vinilciclopropano-ciclopenteno.<sup>1</sup> Diversas *N*-ciclopropiliminas son capaces de reaccionar fotoquímicamente.<sup>2</sup> en este contexto. También se ha encontrado la reacción térmica<sup>3</sup> para dichos sistemas, a temperaturas en torno a 350°C.

Para el estudio mecanístico de la fototransformación, se eligió la bencilidén-(2-fenilciclopropil)-amina, para poder analizar los aspectos estereoquímicos del proceso (Esquema 1). En este sistema se estudió el efecto del disolvente, la influencia de la sensibilización de la reacción, etc.



Esquema 1

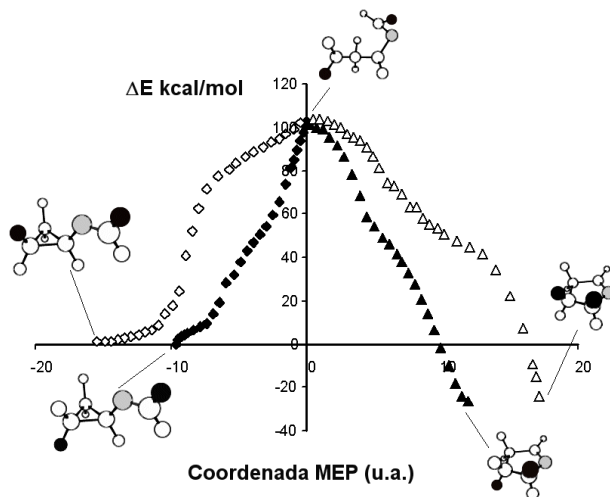


Figura 1

Para el estudio computacional, se ha empleado un modelo de 2-azavinilciclopropano y se ha realizado un análisis de las superficies de energía potencial de los estados implicados<sup>4</sup> mediante técnicas CAS-SCF/ CAS-PT2 (Figura 1). Mediante estos cálculos se ha encontrado una base teórica que permite la interpretación de diversos hechos experimentales observados, como la estereoselectividad, los rendimientos cuánticos, etc.

1. J. E. Baldwin, *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 1197.
2. P.J.Campos, A.Soldevilla, D.Sampedro, M.A.Rodríguez, *Org. Lett.* **2001**, *3*, 4087.
3. P.J.Campos, A.Soldevilla, D.Sampedro, M.A.Rodríguez, *Tetrahedron Lett.* **2002**, *43*, 8811.
4. F. Bernardi, M. Olivucci, M. A. Robb, *Chem. Soc. Rev.* **1996**, *25*, 321.

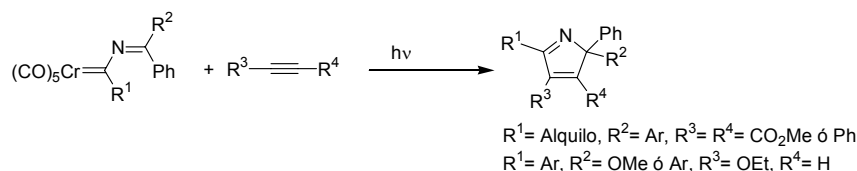
C-44

## REACTIVIDAD FOTOQUÍMICA ANÓMALA DE IMINOCARBENOS DE FISCHER EN PRESENCIA DE ALQUINOS

Pedro J. Campos, Miguel A. Rodríguez, Diego Sampedro, Miriam Caro, Susana López-Sola

Departamento de Química, Universidad de La Rioja, Grupo de Síntesis Química de La Rioja, Unidad Asociada al CSIC, Madre de Dios 51, E-26006 Logroño, La Rioja. [pedro.campos@dq.unirioja.es](mailto:pedro.campos@dq.unirioja.es)

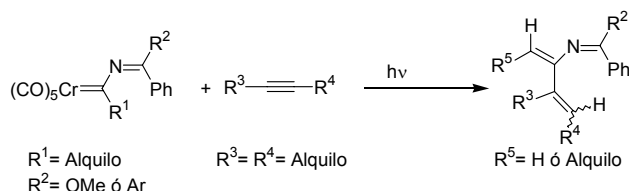
En los antecedentes de nuestro grupo se observa que la irradiación de iminocarbenos de cromo en presencia de alquinos conduce a la formación de 2*H*-pirroles como productos mayoritarios, con un control completo de la regioquímica (Esquema 1).<sup>1,2</sup> Los estudios fotoquímicos y teóricos permiten proponer un mecanismo que explica estos resultados.<sup>3</sup>



**Esquema 1.** Reactividad fotoquímica de iminocarbenos de cromo con alquinos.

Esta reacción es de carácter general. Se da con diversos grupos R e incluso se extiende a carbenos de molibdeno y wolframio. Sin embargo, ciertas modificaciones en el alquino o en el carbeno provocan una reactividad anómala dando lugar a otros productos distintos.

Cuando tanto R<sup>1</sup> como los sustituyentes del alquino son grupos alquilo se obtienen vinilazadienos (Esquema 2).



**Esquema 2.** Reacción de iminocarbenos con alquinos con sustituyentes alquilo.

En el caso de R<sup>2</sup> = OMe y R<sup>1</sup> = Et, la irradiación con tolueno también forma el vinilazadieno correspondiente, que sufre una electrociclación para dar un derivado de isoquinolina de forma similar a la reactividad fotoquímica de 2-azadienos.<sup>4</sup> Mientras que si R<sup>1</sup> = Arilo se obtiene un derivado de indeno.

Para estos casos se proponen mecanismos de reacción alternativos que justifican la formación de dichos productos.

1. P. J. Campos, D. Sampedro, M. A. Rodríguez, *Organometallics* **2000**, *19*, 3082.
2. P. J. Campos, M. Caro, D. Sampedro, A. Rodríguez, enviado para su publicación.
3. P. J. Campos, D. Sampedro, M. A. Rodríguez, *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, en prensa.
4. P. J. Campos, M. Caro, M. A. Rodríguez, *Tetrahedron Lett.* **2001**, *42*, 3575.

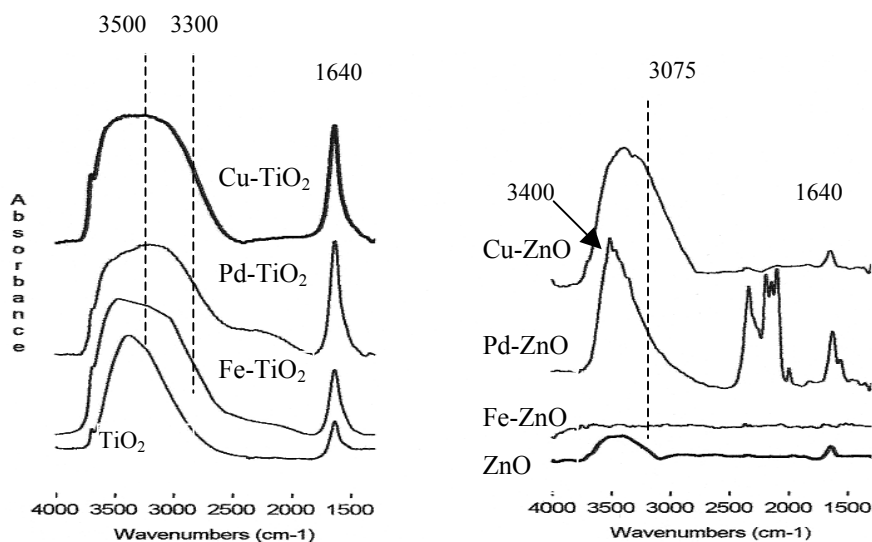
## DEGRADACIÓN FOTOCATALÍTICA DEL FENOL CON CATALIZADORES DE ZnO Y TiO<sub>2</sub> DOPADOS CON Pd, Cu Y Fe

**Javier Araña, C. Garriga i Cabo, José M. Doña Rodríguez y Jesús Pérez Peña**

*Grupo de Fotocatálisis y Electroquímica Aplicada al Medio-Ambiente, Universidad de Las Palmas de Gran Canaria, España C.P. 35017 jaranaesp@hotmail.com*

La degradación fotocatalítica del fenol ha sido estudiada con catalizadores de TiO<sub>2</sub> y ZnO dopados con Pd, Cu y Fe. Estos catalizadores han sido preparados por el método de “incipient wetness” y calcinados a 500 °C. Se han realizado estudios de DRX que han puesto de manifiesto la presencia de las fases anatasa y rutilo en todos los catalizadores y en las mismas proporciones. Sólo en los catalizadores dopados con Pd se ha detectado también la presencia de PdO con alta cristalinidad.

La caracterización de estos catalizadores por FTIR ha mostrado la presencia de diferencias en la distribución de los grupos hidroxilo superficiales (Figura 1). Además, basándose en los diferentes estudios descritos en la bibliografía,<sup>1</sup> se ha podido identificar variaciones en el carácter ácido ó básico de estos grupos según el dopante presente.



**Figura 1.** Espectros FTIR de los distintos catalizadores sintetizados.

Los estudios de degradación del fenol han puesto de manifiesto un mejor comportamiento catalítico de los catalizadores basados en ZnO. La menor concentración de grupos OH superficiales en estos catalizadores podría estar favoreciendo la interacción con los radicales. También se ha determinado que entre todos los catalizadores, los dopados con Pd son los que mejor comportamiento catalítico presentan.

A partir de los estudios FTIR de los grupos OH superficiales antes y después de iluminar los catalizadores, ha sido posible correlacionar la actividad catalítica con la naturaleza y número de onda de estos grupos.

1. P. A. Connor, K. D. Dobson and A. J. MacQuillan, *Langm.* 15 (1999) 2402

C-46

## DEGRADACIÓN DEL ÁCIDO GÁLICO MEDIANTE PROCEDIMIENTOS FOTOCATALÍTICOS

**Oscar González Díaz, Erick Tello, Cristina Garriga i Cabo y José Herrera Melián**

*Grupo de Fotocatálisis y Electroquímica Aplicada al Medio Ambiente. Universidad de Las Palmas de Gran Canaria, España, C.P.: 35017, ogonzalez@dqui.ulpgc.es*

El ácido gálico es un ácido aromático de toxicidad elevada, y suele aparecer como precursor en la formación de polímeros fenólicos cuando se degradan residuos acuosos del fenol a elevada concentración vía Foto-Fenton.<sup>1,2</sup> Por ello, quisimos observar el comportamiento de este sustrato sometido a fotocatálisis Fenton y heterogénea. En este último caso, se emplearon dos tipos de catalizadores: uno el TiO<sub>2</sub> (Degussa P25) y otro el TiO<sub>2</sub> dopado con hierro con diferentes concentraciones del mismo, de esa forma podemos ver los posibles efectos de salida de hierro desde el catalizador.<sup>3</sup> Todas las determinaciones del sustrato y de los posibles intermediarios producidos durante el proceso de degradación fotocatalítica, se han realizado mediante la técnica HPLC en fase reversa empleando una columna C18 y fase móvil mixta (isocrática) de Agua-Acetonitrilo-Acético. Se ha empleado un detector UV-visible operando a 270 nm.

**Tabla I.** Porcentajes de degradación para 50 ppm de Gálico empleando diferentes procesos fotocatalíticos.

Catalizador	Gramos catalizador-%Fe	% degrad.
TiO <sub>2</sub>	0.2	74
	0.5	64
	1	85
	1.5	98
	2	96
TiO <sub>2</sub> -Fe	0.2-2%	99.6
	0.2-5%	96
Foto Femton	0.02	97
	0.04	100

En la degradación con TiO<sub>2</sub> (Degussa) se alcanza un máximo en dicho porcentaje para una cantidad de catalizador de 1.5 g. Este aumento en la eficacia parece que tiende a disminuir para cantidades superiores. Así mismo, el aumento en la degradación está asociado a un aumento importante en la formación de ácidos, sobre todo fórmico. La formación de ácidos es bastante menor en los procesos de Foto-Fenton, siendo nula cuando se utiliza el TiO<sub>2</sub> dopado con Fe(II). En ningún caso se observan aromáticos del tipo quinonas, hidroquinonas, catecol o fenol. Existe una gran semejanza entre los valores de degradación obtenidos en procesos que contienen Fe, lo que podría indicar la salida de Fe desde el catalizador dopado.

1. J. Araña et al., *Chemosphere* **2001**, 44(5), 1017-1023.

2. J. Araña et al., *Applied Catálisis B: Environmental* **2000**, 761, 1-10.

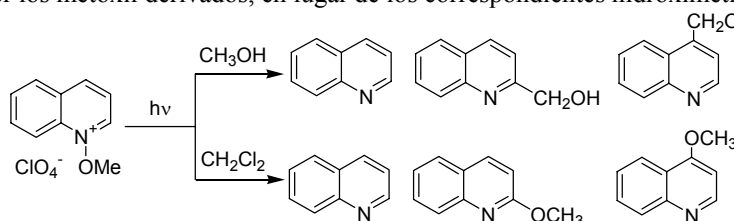
3. J. Araña et al., *Applied Catálisis B: Environmental* **2001**, 824, 1-13.

## FOTOQUÍMICA DE *N*-ALCOXI (ISO)QUINOLINIOS: NUEVA REACTIVIDAD DERIVADA DE PROCESOS INICIADOS POR TRANSFERENCIA ELECTRONICA

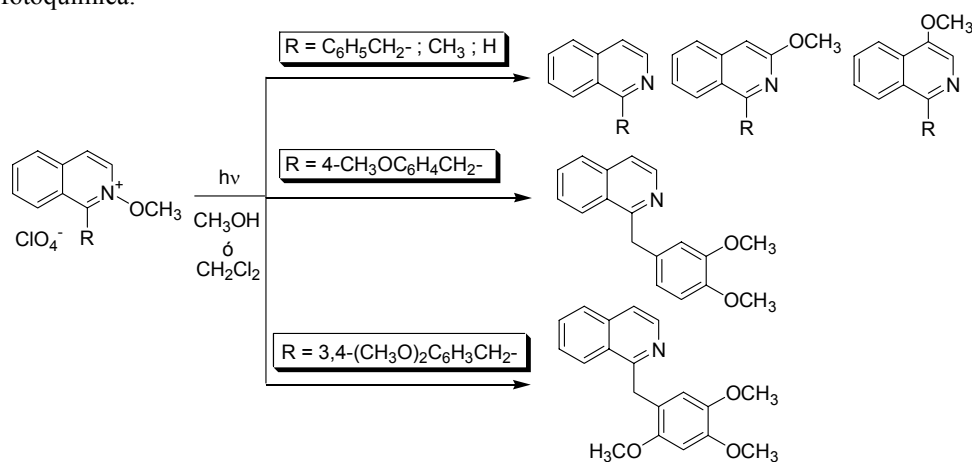
**Rafael Suau, Daniel Collado y Ezequiel Pérez-Inestrosa**

Departamento de Química Orgánica, Facultad de Ciencias, Universidad de Málaga, E-29071 Málaga, España. suau@uma.es

La reacción fotoquímica de *N*-metoxiquinolinio en metanol, conduce a la obtención de quinolina junto con dos productos de transposición: 2- y 4-hidroximetil quinolina.<sup>1</sup> Cuando la reacción la hemos realizado en diclorometano, los dos productos de transposición resultan ser los metoxil derivados, en lugar de los correspondientes hidroximetil anteriores.



Para los análogos derivados de isoquinolina, solo se observan los correspondientes productos de metoxilación, cualquiera que sea el disolvente empleado en la reacción fotoquímica.



Sin embargo, cuando el sustituyente  $R$  es una especie rica en electrones (como el 4-metoxi ó 3,4-dimetoxibenceno), es posible la transferencia electrónica fotoinducida desde éste hasta el *N*-metoxi isoquinolinio, generando estados de transferencia de carga capaces de evolucionar hasta la metoxilación del dador. Este proceso resulta ser altamente eficiente y, tal como se ha confirmado para los procesos de hidroxilación,<sup>2</sup> con una regioselectividad dirigida por la distribución electrónica del catión radical del dador.

1. M. Hamana y H. Noda. *Chem. Pharm. Bull.* **1969**, *17*, 2633.

2. D. Collado, E. Perez-Inestrosa y R. Suau. *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 3574.

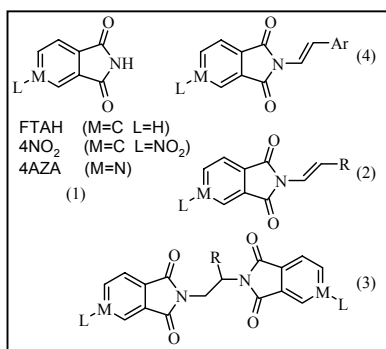
## TRANSFERENCIA ELECTRÓNICA FOTOINDUCIDA DE ALQUINOS A FTALIMIDAS

Rafael García-Segura, Rafael Suau, Cristóbal Sánchez Sánchez y Ezequiel Pérez Inestrosa

Departamento de Química Orgánica, Facultad de Ciencias, Universidad de Málaga, E-29071 Málaga, España. segura@uma.es

El comportamiento fotoquímico del anion de la ftalimida (FTA<sup>-</sup>) ha puesto al descubierto su excepcional reactividad frente a dadores de H tales como alcoholes, éteres, tolueno y aminas. La reacción resulta de gran interés sintético ya que puede llevarse a conversiones elevadas y los fotoaductos resultantes se obtienen con elevados rendimientos y regioselectividades predecibles. La etapa clave de estos procesos es una transferencia electrónica (TE) desde el estado excitado del anion (FTA<sup>-</sup>) a la ftalimida neutra (FTA-H) y producción del radical ftalimidilo y del anion radical de ftalimida. El radical ftalimidilo electrófilo captura H del dador adecuado que queda convertido en un radical que se acopla al anion radica de ftalimida generando el fotoaducto final.<sup>1</sup>

En presencia de alquenos el estado excitado de (FTA<sup>-</sup>) da lugar a fotocicloadiciones [2+2] que originan [2]benzazepino-1,5-dionas. La reacción regiocontrolada y estereoespecífica ocurre con una gran variedad de olefinas (cíclicas, acíclicas y aril-conjugadas) y es independiente del potencial de ionización de éstas.<sup>2</sup> La fotoquímica con alquenos es muy sensible a las condiciones experimentales, si en el equilibrio FTA-H ⇌ FTA<sup>-</sup> la [FTA-H] >>> [FTA<sup>-</sup>] ocurre una nueva reacción que se caracteriza por la adición de FTA-H al alqueno (*Fotoftalimidación*). En estas condiciones se produce la TE desde el ataque nucleófilo del anion FTA<sup>-</sup> presente en baja concentración.<sup>3</sup>



En nuestra comunicación se discutirán los resultados de la fotoftalimidación de ftalimidas (1) con alquinos alifáticos y arilconjugados. El proceso se inicia por TE desde el alquino al estado excitado de la ftalimida y los productos de reacción dependen del tipo del alquino empleado. Con alquinos alifáticos (1-hexino, 3-hexino o 4-octino) se observan productos de mono (2) y doble ftalimidación (3); éstos últimos se convierten en los productos principales si se utiliza exceso de ftalimida y tiempos de irradiación largos. En caso de emplear alquinos aril-conjugados (fenilacetileno, 1-fenilpropino o difenilacetileno) sólo se observan productos monoftalimidación (4) ya que éstos desactivan el segundo proceso de fotoftalimidación por absorción de la radiación incidente.

1. C. Sánchez-Sánchez, E. Pérez-Inestrosa, R. García Segura and R. Suau. *Tetrahedron* **2002**, 58, 7267-7274.

2. R. Suau, C. Sánchez-Sánchez, R. García Segura and E. Pérez-Inestrosa. *Eur. J. Org. Chem.* **2002**, 1903-1911.

3. R. Suau, R. García Segura, C. Sánchez-Sánchez, E. Pérez-Inestrosa and A. Pedraza. *Tetrahedron*. **2003**, 59, 2913-2919.

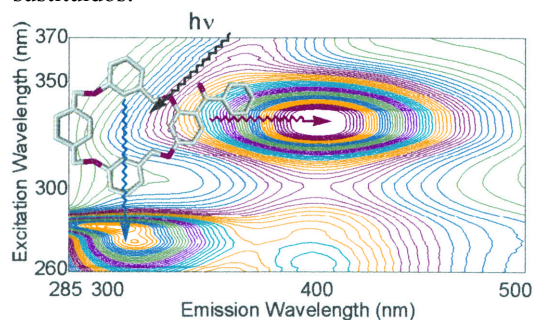
## ESTUDIOS SOBRE LA EMISIÓN DE FLUORESCENCIA EN CICLOFANO QUE INCORPORA UNA UNIDAD DE BENZOFENONA

**Ezequiel Pérez-Inestrosa, Yolanda Vida y Rafael Suau**

*Departamento de Química Orgánica, Facultad de Ciencias, Universidad de Málaga, E-29071 Málaga, España. inestrosa@uma.es*

De los cromóforos emisivos de luz, los hidrocarburos aromáticos son particularmente útiles debido a su intensa fluorescencia y al apropiado rango de longitud de onda de emisión.<sup>1</sup> En esta comunicación presentamos el estudio de ciclofanos que incorporan un centro fotoquímico activo asociado con unidades aromáticas fluorescentes. El centro fotoquímico activo es una unidad de benzofenona: el comportamiento luminiscente dominante para benzofenona es fosforescencia y su reactividad fotoquímica está relacionada con la captura de hidrógeno. Los cromóforos incorporados en el esqueleto del ciclofano, unidades de *m*-alcoxilenos, son subunidades hidrofóbicas ricas en electrones que carecen de reactividad fotoquímica y muestran una emisión fluorescente significativa. La combinación apropiada de ambas propiedades puede generar receptores luminiscentes capaces de atrapar por vía fotoquímica determinados sustratos.

Benzofenona es una típica molécula orgánica que ha desempeñado un papel crucial en el estudio de las propiedades fotofísicas y fotoquímicas de moléculas aisladas. Se han realizado profundos esfuerzos para racionalizar las complejas características fotofísicas derivadas de los parámetros termodinámicos para la equilibración entre los estados  $S_1$  y  $T_1$ , así como para predecir su reactividad fotoquímica en procesos de captura de hidrógeno, asociado con la naturaleza de estado excitado triplete de menor energía. La molécula ha sido exhaustivamente estudiada tanto en estado vapor como en medios líquido y rígido, y sus características cinéticas y fotoquímicas se han reinvestigado para sus derivados sustituidos.<sup>2</sup>



La inclusión del cromóforo de benzofenona como una unidad constituyente en el esqueleto del ciclofano descrito, permite aislarlo del medio e incluirlo en un entorno apolar que le confiere propiedades fotofísicas particulares: su excepcional emisión de fluorescencia produce un ciclofano luminiscente de doble canal ortogonal.

1. J.-P. Desvergne, E. Perez-Inestrosa, H. Bouas-Laurent, G. Jonusauskas, J. Oberle y C. Rulliere. *New Trends in Fluorescence Spectroscopy. Applications to Chemical and Life Sciences*. B. Valeur y J.-C. Brochon, Eds. Springer-Verlag, Berlin, 2001.

2. F. Bosca, G. Cosa, M. A. Miranda y J. C. Scaiano. *Photochem. Photobiol. Sci.* **2002**, *1*, 704.

**RESEARCH OF ANTIOXIDANT CAPACITY OF POLYCYCLIC AROMATIC. PROTECTION OF C- PHYCOCYANINE****Eduardo Pino, Carola Henríquez and Eduardo Lissi***Facultad de Química y Biología, Universidad de Santiago de Chile, Av. Libertador Bernardo O'Higgins 3363, Santiago, Chile. Epino@lauca.usach.cl, elissi@lauca.usach.cl*

There is a great interest in the evaluation of the antioxidant capacity of pure compounds and/or complex mixtures. A large number of methodologies have been developed for this type of determinations<sup>1</sup>. However, the information obtained is strongly depends upon the procedure employed<sup>2</sup>. The 2,2'-Azo- bis (2-amidinopropane) dihydrochlorid (AAPH) is probably the most extensively employed water soluble free radical source. The popularity of AAPH is due to the fact that under mild conditions (10 mM at 37 °C), it produces free radicals at a very convenient rate (0.75  $\mu\text{Mmin}^{-1}$ ). As part of a systematic study on the reactivity of hydroxyaromatic compounds towards peroxy radicals, we have studied the reaction between AAPH derived radicals and polycyclic aromatic compounds (PHAs) such as benzene, naphthalenes, anthracene and pyrene(pyranine<sup>3</sup>) derivatives, with hydroxyl group. The consumption of this substrates was measured by the decrease of fluorescence (when it was possible). All compound measured showed different reactivity to peroxy radical. The limit of order zero in PHAs also was evaluated.

Several of these methodologies devoted to the evaluation of the antioxidant capacities employ a reference compound. Among the variety of reference substrates employed stand the c-phycoyanine (c-pc). The c-pc is a phycobiliprotein that acts as a light – harvesting and excitation energy-transfer pigment in photosynthesis by blue-green algae. In this context, we have studied the effect of polycyclic aromatic compounds in the consume kinetics of c-pc. The consume of c-pc was measured by the decrease of fluorescence. The addition of PHAs retarded of c-pc bleaching. In the case of benzene derivatives neither produce induction time. Naphthalene derivatives was also evaluated, in this case the dihydroxyderivates had higher protector effect that monohydroxyderivates. On the other hand, the results show that addition of pyranine and  $\beta$ - naphthol increases the rate of c-pc consumption promoted by AAPH derived radicals.

*Acknowledgements.* This work was supported by FONDECYT and a Ph.D. CONICYT fellowship (A.P.)

1. S. Llesuy, P. Evelson, A. M. Campos and E. Lissi **2001**, Biol. Res., 34, 51

2. D. Peres, F. Leighton, A. Aspee, C. Aliaga and E. Lissi **2000**, 33,71

3. E. Pino, A. M. Campos and E. Lissi. J. Photochem. Photobiol. A, **2003**, 155, 63.

## EFFECT OF PHENOLS ON THE PHOTOPOLYMERIZATION OF ACRYLAMIDE IN AQUEOUS SOLUTION

**A. Valdebenito, A.M. Rufs, M.V. Encinas**

*Facultad de Química y Biología, Universidad de Santiago de Chile, Santiago, Chile*

In recent years there has been renewed interest in the use of chain transfer agents to control the molecular weight of polymers obtained by free-radical polymerizations. This interest is mainly due to the increased use of low molecular weight polymers. However, most of these studies concern to polymerizations photoinitiated by unimolecular systems. In this work we studied the use of the phenols as chain transfer of the polymerization of acrylamide in aqueous media photoinitiated by eosin.

The polymerization rate of acrylamide photoinitiated by eosin in the presence of triethanolamine (TEOHA) increases with the amine concentration reaching a maximum value at 10 mM amine, further TEOHA addition decreases the polymerization rate. Eosin singlet and triplet states are quenched by TEOHA with a rate constant in the diffusional limit. The quenching rate constants determined under the polymerization conditions allowed fit the dependence of the polymerization rate with the TEOHA concentration. These results show that the active radicals are those coming from the triplet quenching and the singlet quenching inhibits the polymerization.

Rate constant values for the quenching by phenols are those corresponding to the diffusional limit. The quenching process by phenols substituted in the position 4 with electron-donor groups shows a static component. The values obtained for the triplet quenching are lower than the diffusional limit, and are highly dependent on the electron donor-acceptor capability of the substituent on the phenol. The rate constant increases two order of magnitude with the introduction of a methoxy group in the position 4 of phenol. These results indicate that the quenching process occurs through a charge transfer mechanism. Polymerization rates carried out at a constant concentration of amine, showed that phenol addition decreases considerably the polymer molecular weight, but in the presence of the same concentration of 4-methoxyphenol the polymerization is inhibited. These results are in agreement with a competition between the quenching of the excited states of the dye by TEOHA and phenols.

*Acknowledgements.* This work was supported by FONDECYT # 1030003

C-52

## ESTUDIO FOTOFÍSICO Y FOTOQUÍMICO DE COMPUESTOS PIRIDOXÍNICOS

C.Bueno y M.V. Encinas

*Facultad de Química y Biología; Universidad de Santiago de Chile, Santiago, Chile.*

Los compuestos piridoxínicos son de interés biológico porque constituyen las diferentes formas de la vitamina B6 (piridoxal, piridoxal 5'-fosfato, piridoxina, ácido piridoxínico y piridoxamina). Ellos actúan como coenzimas en una amplia variedad de reacciones enzimáticas involucradas en el metabolismo y catabolismo de los aminoácidos, carbohidratos, proteínas lípidos y ácidos nucleicos. Estas especies participan en reacciones como transaminación, de-aldolación y eliminación entre otras. Además, estos compuestos presentan diferentes estados de ionización dependiendo del pH del medio, y propiedades espectroscópicas dependientes de las propiedades del solvente. Estas características los hace ser potenciales sondas en la caracterización de proteínas. En este trabajo estudiamos las características fotofísicas y fotoquímicas de los compuestos piridoxínicos a diferentes pH y en solventes de diferentes propiedades. También, se evaluó la reactividad de estos compuestos frente a aminoácidos y bases de los ácidos nucleicos.

Las diferentes compuestos presentan bandas de emisión en la región de 390-440 nm y sus rendimientos cuánticos de fluorescencia son muy dependientes del estado de protonación. En general, la especie que presenta mayor emisión es la que posee el nitrógeno piridínico protonado y el fenol deprotonado. Los rendimientos cuánticos de fluorescencia de estas especies son muy dependientes del sustituyente en posición 4. Se encontró que un grupo carboxílico tiene un rendimiento cuántico de 0.5, mientras que para un sustituyente metilo es 0.02. Valores de pK aparentes fueron evaluados para el estado excitado singlete a partir de medidas de fluorescencia en estado estacionario y resueltas en el tiempo. Los valores de pK obtenidos fueron muy diferentes con respecto al estado fundamental. Para todos los compuestos estudiados, el grupo fenólico es 8 unidades de pH más ácido en el estado excitado. El nitrógeno piridínico es aproximadamente una unidad de pH más básico en el estado excitado. Además, de las diferentes especies protolíticas, los compuestos piridoxínicos presentan diferentes estructuras tautoméricas. cuyo equilibrio es afectado por las propiedades del solvente.

Estudios del efecto del solvente en las propiedades espectroscópicas de los compuestos piridoxínicos muestran la existencia de diferentes formas tautoméricas. Estas formas son debidas a la transferencia protónica intramolecular entre los distintos sustituyentes del anillo piridínico. Además se encuentran buenas correlaciones entre el proceso de tautomerización y la habilidad del solvente de dar protones.

También se estudió la reactividad de los estados excitados hacia diferentes aminoácidos. Las constantes de velocidad para la desactivación del singlete por triptofano, tirosina y guanosina es controlada por difusión para todos los compuestos piridoxínicos. Una buena correlación se obtuvo entre las constantes de velocidad de quenching y los potenciales de oxidación para los aminoácidos. Frente a un mismo desactivante, el ácido piridoxínico presenta una menor reactividad.

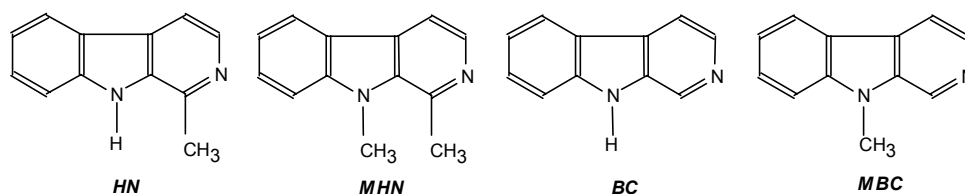
*Agradecimientos.* Este trabajo fue financiado por FONDECYT # 3010004.

## CATIONIC EXCIPLEXES OF BETACARBOLINES: MECHANISM OF FORMATION

A. Sánchez, M. Balón, M.A. Muñoz and C. Carmona

Departamento de Química Física, Facultad de Farmacia, Universidad de Sevilla, 41012 Sevilla, Spain

We have previously demonstrated<sup>1,2</sup> that to observe exciplexes of HN and MHN, a ground state 1:2 hydrogen bonded complex, PTC, through the pyridinic nitrogen atom of the substrate must be formed. Excited PTC complexes react with another donor molecule to produce cation like, CL, exciplexes of MHN or CL and zwitterionic complexes, Z, of HN, respectively. That is a stepwise mechanism operates. However, for 9H-pyrido[3,4-b]indole, BC, other authors<sup>3</sup> have postulated that the precursors of zwitterionic complexes, Z, are 1:2 BC/donor cyclic complexes with a structure of triple hydrogen bonding formation. Excitation of this cyclic complex directly produces Z, *i.e.*, a concerted mechanism operates.



The aim of this study is to check if the stepwise mechanism proposed for the formation of exciplexes of MHN and HN is also valid for MBC and BC. Thus, in this communication, we present a comparative study of the photoinduced proton transfer reactions of MBC and MHN in the presence of the proton donor hexafluoroisopropanol, HFIP, in cyclohexane/toluene mixtures.

Although MBC is more reactive than MHN, the behaviour of both substrates is similar. Thus, as for MHN, PTC complexes and CL exciplexes of MBC are also formed. Furthermore, in the media used in the present study, excited state cations are observed for both derivatives. Interestingly, the cations can be formed by an excited state reaction from the CL exciplexes and/or simply by direct excitation of ground state cations. Therefore, the stepwise mechanism is a general mechanism for betacarboline exciplex formation.

1. Carmona, C., Balón, M., Galán, M., Angulo, G., Guardado, P., Muñoz, M.A., *J. Phys. Chem. A*, **2001**, *105*, 10334.
2. Carmona, C., Balón, M., Galán, Guardado, P., Muñoz, M.A., *Photochem. Photobiol.*, **2002**, *76*(3), 239.
3. Chou, P.T., Liu, Y.L., Wu, G.R., Shiao, M.Y., Yu, W.S., *J. Phys. Chem. B*, **2001**, *105*, 10674.

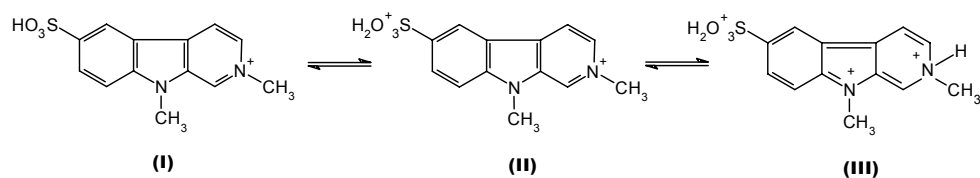
C-54

## ON THE NATURE OF THE BETACARBOLINE “CATION-LIKE” EXCIPLEXES

**A. Sánchez, C. Carmona, M.A. Muñoz and M. Balón**

*Departamento de Química Física, Facultad de Farmacia, Universidad de Sevilla, 41012 Sevilla, Spain*

In this communication, we report the results of a study about the influence of the acidity on the absorption and emission spectra of a betacarboline derivative; the *N,N*-dimethyl-9H-pyrido[3,4-*b*]indole-6-sulfonic acid, (I).



In strong acid media, 2 M to 18 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, compound (I) experiences two successive protonation processes. The first of these protonations, pK<sub>a</sub> = -2.6±0.3, takes place on the sulfonic group, compound (II), whereas the second one, pK<sub>a</sub> = -7±2, gives the tricationic species, compound (III). The emission spectrum and the fluorescence lifetime of compound (III) are entirely similar to those of the cation-like exciplexes formed by the betacarbolines and certain strong proton donors in low polar solvents<sup>1,2</sup>.

1. Carmona, C., Balón, M., Galán, M., Angulo, G., Guardado, P., Muñoz, M.A., *J. Phys. Chem. A*, **2001**, *105*, 10334.

2. Carmona, C., Balón, M., Galán, M., Guardado, P., Muñoz, M.A., *Photochem. Photobiol.*, **2002**, *76*(3), 239.

## FOTOQUÍMICA Y FOTOBIOLOGÍA DE OFLOXACINO

**Georgina Sánchez P., Ernesto Fernández B. y Patricio González S.**

*Facultad de Farmacia, Universidad de Valparaíso, Valparaíso, Chile.  
georgina.sanchez@uv.cl; ernesto.fernandez@uv.cl*

La fotosensibilidad inducida por drogas es un tema de gran interés en la actualidad debido a la constante introducción de medicamentos al arsenal terapéutico y a la mayor dosis de radiación UV que llega a la superficie terrestre, consecuencia de la disminución de la capa de ozono en algunas zonas del planeta.

La interacción de un fármaco con la luz puede dar como consecuencia modificaciones de la actividad farmacológica y/o reacciones fotóxicas productos de la formación de fotoproductos o de radicales libres.

Las quinolonas son antimicrobianos, que han demostrado inestabilidad frente a la luz, la que se atribuye a la presencia de un anillo piperazínico o N-metil en su estructura. (enoxacino, fleroxacino)<sup>1,2</sup>

En este trabajo se evaluó los efectos del anillo N-metil-oxacino y N-metil-piperazínico en la fotodegradación y toxicidad del Ofloxacino.

Los resultados obtenidos nos indican que el proceso de fotodegradación es independiente de la presencia de Oxígeno y que el sustituyente N-metil oxacino ejercería un efecto fotoprotector

**Tabla 1.**

	Ofloxacino <sup>3</sup>	Fleroxacino <sup>1</sup>
$k_{\text{atmosfera}}$	$2.93 \times 10^{-3}$ $2.97 \times 10^{-5}$	$2.05 \times 10^{-2}$ $3.65 \times 10^{-3}$
$k_{\text{Nitrogeno}}$	$2.80 \times 10^{-3}$ $1.75 \times 10^{-4}$	$2.03 \times 10^{-2}$ $6.24 \times 10^{-4}$
Fotohemolisis en $O_2$	3.19 0.15%	1.44 0.25%
DFL <sub>50</sub>	138ppm	175ppm
DL <sub>50 preirr</sub>	416	425ppm

*Agradecimientos.* Se agradece el financiamiento a la Dirección de Investigación de la Universidad de Valparaíso. Proyecto DIPUV 15/01

1. Sánchez P. Georgina (1997) Estudio Fotoquímico y Fotobiológico de Enoxacino” Tesis para optar al grado de magister en Ciencias Farmacéuticas).
2. Pavez E. Marcelo.(2000) Impacto de la radiación UV en la V Región: “Relación Estructura actividad fotosensibilizante de quinolonas: Fleroxacino”. Tesis para optar al Título de Químico-Farmacéutico. U de Valparaíso.
3. González S. Patricio (2002) Determinación de la Incidencia de Radiación UV en la degradación y toxicidad de Ofloxacino. Tesis para optar al Título de Químico-Farmacéutico. U de Valparaíso.

C-56

## EFEECTO DE LA DOSIS DE RUV EN LA ACTIVIDAD ANTIBACTERIANA DE QUINOLONAS *IN VITRO*

**Ernesto Fernández B., Fernando del Alcázar C., Georgina Sánchez P. y Emma Navarrete B.**

Facultad de Farmacia, Universidad de Valparaíso, Av. Gran Bretaña 1111, Valparaíso, Chile.  
ernesto.fernandez@uv.cl

Numerosos fármacos, entre los que se encuentran las quinolonas, al interactuar con radiación ultravioleta, pueden presentar reacciones de fotodegradación con la consiguiente pérdida de la actividad farmacológica. Además, pacientes sometidos a terapias con quinolonas y posterior exposición al sol pueden presentar reacciones adversas de fototoxicidad.

En la actualidad los efectos adversos de fármacos debido a las radiaciones ultravioleta han cobrado mayor importancia debido a la mayor exposición de la población a la radiación solar y a la mayor incidencia de radiación UV-B en la superficie terrestre causada por la disminución de la capa de ozono estratosférico.

La actividad antimicrobiana de quinolonas se debe a la presencia de la porción  $\gamma$ -piridona- $\beta$ -carboxílica, la cual es fundamental para su unión a la enzima DNA girasa. En estudios previos hemos demostrado que la presencia de un anillo piperazínico aumenta la fotolabilidad y disminuye la fototoxicidad, tal es el caso de enoxacino, lomefloxacino y fleroxacino.

En este trabajo se estudia el efecto que ejerce el grupo oxacino en la fotodegradación de ofloxacino, mediante la determinación de sus propiedades antibacterianas, utilizando cepas bacterianas standard de *Staphylococcus aureus* {g (+)} y *Escherichia coli* {g (-)}. comparándolas con otras quinolonas, que no poseen este sustituyente,

Al irradiar las diferentes quinolonas con dosis equivalentes al 50% de fotodegradación se produce una disminución apreciable de su capacidad de inhibir a las bacterias, lo cual indicaría un mecanismo de fotodecarboxilación, sin atribuirlo al efecto potenciador del flúor en las fluoroquinolonas.

Los resultados demuestran que la actividad antimicrobiana se ve afectada por la radiación UV y que la fotodegradación esta influenciada por la presencia del anillo oxacino.

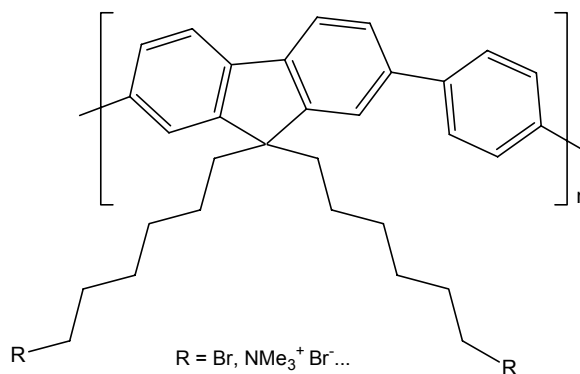
*Agradecimientos.* Se agradece el financiamiento a la Dirección de Investigación de la Universidad de Valparaíso. Proyecto DIPUV 15-2001

## ESTUDIO DE LA FLUORESCENCIA DE POLI-2,7-FLUORENO FENILIDENOS EN PRESENCIA DE METALES PESADOS

Elena Rico,<sup>\*</sup> Marta Llobet, C. Reyes Mateo y Ricardo Mallavia

Instituto de Biología Molecular y Celular, Universidad Miguel Hernández, 03202 Elche, España. r.mallavia@umh.es, <http://ibmc.umh.es>

La obtención de polímeros conjugados fluorescentes en la cadena principal y cadena lateral cargada pueden mejorar la aplicabilidad de ensayos para la detección directa de metales<sup>1</sup> y moléculas de interés biológico.<sup>2</sup> El diseño de estas nuevas sondas fluorescentes hacia la detección selectiva de iones de metales pesados se puede llevar a cabo mediante la manipulación sintética en la cadena lateral, por ejemplo cambiando el signo de la carga en el extremo.



En este trabajo se describe la caracterización espectroscópica UV/VIS y fluorescencia (absorción, fluorescencia y emisión a diferentes longitudes de onda) de los copolímeros de 2,7-fluorenofenilideno en agua y dimetilformamida (DMF). Se han estimado tiempos de vida media de ~500ps y se han obtenido los rendimientos cuánticos de 0,24 (agua) y 0,42 (DMF), empleando sulfato de quinina como estándar. Se han realizado ensayos de estabilidad térmica y fotoquímica a dos temperaturas 25 y 45°C de disoluciones de los polímeros sintetizados en medios aireados. Los ensayos cinéticos registrados presentan pequeñas variaciones que pudiera generar la desactivación de los estados excitados por el oxígeno. Estos ensayos deben realizarse en agitación para evitar la continua exposición de la zona excitada (fotoblanqueo) y la creación de artefactos por generación de burbujas ("scattering").

Se ha puesto a punto la respuesta fluorescente del polímero soluble en agua frente a diferentes concentraciones de metales pesados: plomo, cadmio, mercurio y zinc. En el estudio realizado se detalla la influencia, cuya tendencia general, es activar la fluorescencia del polímero. Junto con estos resultados se muestran los correspondientes a un estudio pormenorizado del efecto de la concentración de plomo y del cambio de contraíón.

*Agradecimientos:* Este trabajo ha sido realizado gracias a la financiación del proyecto MAT-200203515 concedido por el Ministerio de Ciencia y Tecnología.

1. Y. Liu, Y. Li y K.S. Schanze, *J. Photochem. & Photobiol C: Rev.* **2002**, 3, 1-23.
2. B.S. Gaylord, A.J. Heeger y G.C. Bazan, *PNAS*, **2002**, 99, 10954-57.

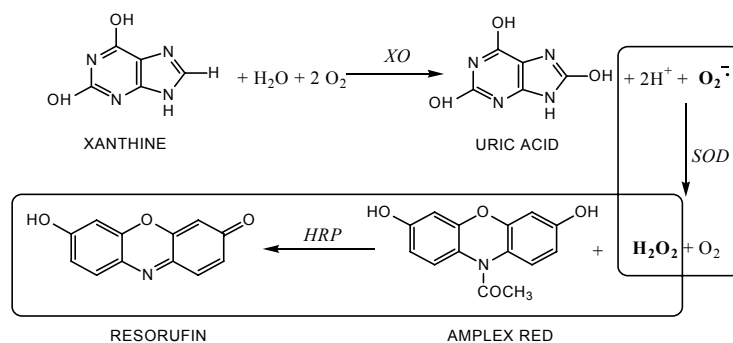
## BIOSENSOR FLUOROMETRICO PARA RADICALES SUPEROXIDO

**Isabel Pastor, Elena Rico, Vicente Micol, Ricardo Mallavia y C. Reyes Mateo**

*Instituto de Biología Molecular y Celular. Universidad Miguel Hernández, Elche. 03202, Alicante, España. i.pastor@umh.es; rmateo@umh.es.*

Muchos procesos de carcinogénesis y ciertas enfermedades cardiovasculares y neurodegenerativas tienen su origen asociado a la presencia de especies de oxígeno reactivas, como el anión radical superóxido ( $O_2^-$ ). Producidos durante un gran número de procesos fisiológicos como la apoptosis y fagocitosis, estos radicales reaccionan con una gran variedad de componentes celulares oxidables, incluyendo NADH, triptófano, tirosina, ácidos nucleicos, colesterol, etc., y parecen estar implicados en el envejecimiento celular. La medida de la concentración de dichos radicales libres en sistemas biológicos es, por tanto, fundamental ya que nos permite evaluar el nivel de estrés oxidativo al que ha sido sometido dicho sistema. Sin embargo, la mayoría de los métodos de detección que existen en la actualidad son poco específicos y su sensibilidad no es muy alta.

En este trabajo, hemos desarrollado un biosensor para radicales superóxido, basado en la doble reacción catalizada por los enzimas superóxido dismutasa (SOD) y peroxidasa de rábano (HRP) en presencia de la sonda N-acetil-3,7-dihidroxifenoxazina (Amplex Red), cuyo límite de detección está en el rango nanomolar. El radical es generado en disolución mediante la oxidación de xantina con xantina oxidasa (XO), transformándose rápidamente en peróxido de hidrógeno por acción del enzima SOD. El peróxido de hidrógeno en presencia de HRP oxida al indicador Amplex Red con una estequiometría 1:1, generando resorufina, una molécula muy fluorescente que emite a 590 nm:



El biosensor se ha puesto a punto en disolución y hemos construido una recta de calibrado que correlaciona la concentración de anión superóxido presente en el medio con el cambio en la señal de fluorescencia. El biosensor es muy sensible, permitiendo detectar desde 45 picomoles de anión en  $600\mu L$  de muestra (75 nM).

Para facilitar la manipulación del biosensor, hemos encapsulado el sistema de enzimas SOD-HRP en una matriz de sol-gel y actualmente estamos caracterizando la estabilidad, actividad y capacidad de reutilización de los enzimas inmovilizados.

*Agradecimientos.* Este trabajo ha sido financiado por el Instituto de Salud Carlos III (PI020606) y el Ministerio de Ciencia y Tecnología (MAT200203515).

## DESARROLLO DE UN SENSOR DE ÓXIDO NITRICO BASADO EN LA ENCAPSULACION DE UN INDICADOR FLUORESCENTE EN UNA MATRIZ SOL-GEL

**Rocío Esquembre, Isabel Pastor, Ricardo Mallavia y C. Reyes Mateo**

*Instituto de Biología Molecular y Celular. Universidad Miguel Hernández, 03202-Elche, Alicante, España. rocio.esquembre@alu.umh.es; rmateo@umh.es*

La importancia del radical oxido nítrico (NO) como mensajero biológico ha sido ampliamente reconocida en estos últimos años. Su papel es esencial en procesos fisiológicos tales como neurotransmisión y vasodilatación. Además, al tratarse de un radical libre, es una especie muy reactiva y actúa directamente sobre lípidos, ácidos nucleicos y proteínas modificándolos químicamente con los consiguientes efectos patológicos. La detección de NO en sistemas biológicos *in vivo* es compleja, debido a la baja concentración a la que se encuentran y a su corto tiempo de vida. Esto ha hecho que la mayoría de los métodos de detección que existen en la actualidad sean métodos indirectos y laboriosos. El objetivo de nuestro trabajo es desarrollar un sensor fluorescente específico de óxido nítrico, que permita cuantificar dicho radical de manera rápida y manipulando lo menos posible la muestra.

Para desarrollar el biosensor es necesario, previamente, seleccionar una molécula cuyos parámetros fotofísicos sean modificados al entrar en contacto con el radical. Dicha molécula será entonces inmovilizada en una matriz sol-gel, que se sumergirá directamente en el fluido problema para detectar la presencia de NO. La molécula elegida ha sido el 2,3-diaminonaftaleno (DAN), el cual reacciona rápidamente con NO produciendo 2,3-naftotriazol, un compuesto altamente fluorescente en medio básico<sup>1</sup>. La sensibilidad del DAN al óxido nítrico se comprobó utilizando como generador de NO el SNAP, que produce espontáneamente NO en disolución acuosa. Para inmovilizar el DAN en la matriz sol-gel pusimos a punto una metodología, extensible a otros indicadores fluorescentes, que consiste en incorporar previamente el indicador en un liposoma o una ciclodextrina que, a su vez será encapsulada en una matriz sol-gel. Para ello hemos realizado un estudio previo en el que se ha caracterizado la interacción del DAN con liposomas y ciclodextrinas, así como su capacidad para seguir reaccionando con NO una vez encapsulado. Mediante experimentos de calorimetría diferencial de barrido y anisotropía de fluorescencia hemos observado que el indicador se incorpora en los liposomas cuando es añadido de forma externa, y que sigue reaccionando con el NO al igual que lo hacía en disolución. Sin embargo, cuando se preparan los liposomas conteniendo DAN desde el inicio del proceso, su espectro de fluorescencia se modifica, sugiriendo la posibilidad de que la molécula quede en el interior de la membrana formando agregados con otras moléculas de DAN, que no son capaces de reaccionar con el NO. Los liposomas conteniendo DAN han sido inmovilizados en una matriz sol-gel y su reactividad con NO está siendo investigada. Paralelamente, hemos iniciado este mismo estudio con los indicadores fluorescentes 9,10-diaminofenantreno y 1,2-diaminoantraquinona, cuyas propiedades fotofísicas parecen ser igualmente sensibles a la presencia de NO.

*Agradecimientos.* Este trabajo ha sido financiado por el Instituto de Salud Carlos III (PI020606).

1. T.P. Misko, R.J. Schilling, D. Salvemini, W.M. Moore y M.G. Curie. *Analytical Biochemistry* 214: 11-16 (1993).

C-60

## QUÍMICA VERDE: CINÉTICA Y MECANISMO DE LA FOTODEGRADACIÓN SENSIBILIZADA DE PESTICIDAS N-HETEROAROMÁTICOS HIDROXILADOS

**Adriana M. Pajares,<sup>a</sup> Francisco Amat-Guerri,<sup>b</sup> y Norman A. García<sup>c</sup>**

<sup>a</sup>Unidad Académica Río Gallegos, Universidad Nacional de la Patagonia Austral, Lisandro de la Torre 1070, 9400 Río Gallegos, Argentina. [grufam@unpa.edu.ar](mailto:grufam@unpa.edu.ar)

<sup>b</sup>Instituto de Química Orgánica, CSIC, Juan de la Cierva 3, 28006 Madrid España.

<sup>c</sup>Departamento de Química. Universidad Nacional de Río Cuarto, 5800 Río Cuarto, Argentina.

Se presentan los resultados principales de un amplio estudio cinético y mecanístico acerca de la degradación fotosensibilizada, aeróbica y con luz visible, de hidroxipiridinas, hidroxipirimidinas e hidroxiquinoleínas con estructuras relacionadas con pesticidas de profuso empleo<sup>1</sup>, así como de compuestos modelo no hidroxilados y algunos pesticidas reales que poseen dichos grupos N-heteroaromáticos<sup>2</sup>, operando con fotosensibilizadores tanto naturales (Riboflavina) como artificiales (Rosa de Bengala, Eosina, Perinaftenona). El principal objetivo fue conocer las condiciones medioambientales que favorecen la fototransformación de dichos pesticidas, contaminantes habituales de las aguas superficiales, bajo los efectos de luz solar.

Los resultados indican que muchos de estos pesticidas se fotooxidan en disolución con elevadas eficiencias cuánticas, y que la cinética fotooxidativa, altamente influenciada por el grado de ionización del grupo OH y la polaridad del disolvente, depende de la estructura del compuesto. La velocidad de fotodegradación disminuye considerablemente cuando existen formas tautoméricas cetónicas de los sustratos en la disolución. De acuerdo con los datos cinéticos y con los fotoproductos encontrados, se proponen posibles mecanismos para estas fotodegradaciones. Cuando se emplean los anteriores fotosensibilizadores artificiales, opera un único mecanismo con intervención de oxígeno molecular singlete. En cambio, cuando se emplea Riboflavina, un colorante presente en pequeñas concentraciones en prácticamente todos los cursos de agua naturales<sup>3</sup>, se desencadena una compleja cascada de reacciones en las que interviene además el anión radical superóxido, y la prevalencia de una u otra especie oxidante en el proceso global depende de las concentraciones relativas del fotosensibilizador y del sustrato N-heteroaromático y del tipo y magnitud de la interacción que se establezca entre el sustrato y los estados electrónicamente excitados de Riboflavina.

De todo este trabajo se deduce como principal conclusión que la persistencia en las aguas naturales de estos pesticidas depende fundamentalmente de la posición y el tipo de los sustituyentes que posea en el núcleo N-heteroaromático, y que su fotodegradación natural (*green chemistry*) podría controlarse mediante el adecuado diseño de la estructura molecular.

*Agradecimientos.* CSIC (España), CONICET, ANPCyT, SECyT UNRC y SECyT UNPA (todos de Argentina).

1. C. Tomlin (Ed.), The Pesticide Manual, British Crop. Protection Council and The Royal Society of Chemistry, London, (1994)

2. A. Pajares, *et al.*, J. Photochem. Photobiol. A: Chem. **139**, 199 (2001)

3. Momzikoff A., *et al.*, Mar Chem **12** : 14 (1983)

## FOTOREACÇÃO DE EPÓXIDOS ALIFÁTICOS SUBSTITUIDOS E ATRIBUIÇÃO DO ESTADO REACTIVO

M. Emília Azenha,<sup>a</sup> Maria José S. M. Moreno,<sup>b</sup> Rui M. D. Nunes,<sup>c</sup> Rui de Carvalho,<sup>d</sup>  
H. D. Burrows,<sup>a</sup> e S. J. Formosinho<sup>a</sup>

<sup>a</sup>Departamento de Química, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade de CoimbraUC, 3000 Coimbra. mezenha@ci.uc.pt

<sup>b</sup>Centro de Estudos Farmacêuticos, Faculdade de Farmácia, Universidade de Coimbra, 3000 Coimbra

<sup>c</sup>Departamento de Química, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade de Coimbra, 3000 Coimbra. rnunes@qui.uc.pt

<sup>d</sup>Departamento de Bioquímica, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade de Coimbra, 3000 Coimbra. carvalho@ci.uc.pt

O rearranjo de epóxidos a compostos carbonilo é uma reacção de interesse, sendo no estado fundamental conseguida por via electroquímica<sup>1</sup> ou por rotas químicas com reagentes do tipo ácidos de Lewis.<sup>2,3,4</sup>

16 $\alpha$ ,17 $\alpha$ -epoxi-20-oxopregnenos são intermediários importantes na preparação de esteróides biologicamente activos.<sup>5</sup> A investigação em epóxidos esteróides é muito escassa, em contraste com o estudo em aril epóxidos.<sup>2,3</sup>

Embora a abertura do anel epóxido e o subsequente rearranjo do esqueleto esteróidico seja bem conhecido nos anéis A e B, em contraste a abertura de epóxido no anel D, tanto quanto sabemos, é conhecida apenas uma referência para a série pregnano<sup>6</sup> não existindo porém qualquer informação em relação à cinética e caracterização dos produtos.

Apresentaremos a análise cinética da reacção fotoinduzida em dois solventes, acetonitrilo e ciclohexano, seguida por espectroscopia de absorção e emissão. O estudo foi também feito na presença e ausência de oxigénio, assim como na presença de um supressor do estado tripleto (1,3,5-hexatrieno) para a atribuição da multiplicidade do estado excitado responsável pelos principais produtos da reacção.

A reacção de abertura do epóxido é regioselectiva, com clivagem da ligação C-O do epóxido e formação de um grupo dicetonico.

*Agradecimentos* Este projecto é financeiramente suportado pela Fundação para a Ciência e Tecnologia (FCT), projecto POCTI/QUI/42536/2001 através dos fundos FEDER.

1. E.L. Shapiro *et al.*, *J. Org. Chem.*, **1981**, 46, 5017.
2. K.A. Bhatia *et al.*, *Tetrahedron Lett.*, **2001**, 42, 8129.
3. A.M. Andersen *et al.*, *Tetrahedron Lett.*, **2000**, 41, 1527.
4. B.C. Ranu *et al.*, *J. Org. Chem.*, **1998**, 63, 8212.
5. M.J.S.M. Moreno *et al.*, *Tetrahedron*, **1998**, 54, 2, 13877.
6. O. Jeger, *et al.*, *Pure Appl. Chem.*, **1964**, 9, 555.

**PHOTOPHYSICAL AND SPECTROSCOPIC STUDIES OF INDIGO DERIVATIVES IN ITS LEUCO AND KETO FORMS****J. Seixas de Melo,<sup>a</sup> A. P. Moura<sup>a</sup> and M. J. Melo<sup>b</sup>**<sup>a</sup>*Departamento de Química, Universidade de Coimbra, 3004-535 Coimbra, Portugal.*<sup>b</sup>*Departamento de Conservação e Restauro e ReQuimte, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa, Quinta da Torre, 2829-516 Monte de Caparica, Portugal.*

The Indigo dye and its derivatives (purple, carmine, etc) are among the most well-known and used dyes of the ancient times. Indigo blue is one of the earliest and popular dye stuff known to man. Another ancient dye was the Tyrian purple derived from the Mediterranean shell fish of the genera *Purpura* and its exhaustive extraction is the first historically reported ecological disaster. The indigo derivatives are generally known as vat dyes and are insoluble in water.<sup>1</sup> A common characteristic of these vat dyes is the presence of one or more carbonyl, C=O, groups which when treated with a reducing agent (usually sodium dithionite) in the presence of an alkali, form a water soluble dye known as the leuco base. The process of dyeing a textile involves the use of the vat dye in a reduced media leading to its leuco form.<sup>2</sup> The most well-known dye of this family is Indigo blue, still used to colour the world-famous blue jeans. In spite of the enormous interest and applications of these dyes it is remarkably strange the little that is known on its photophysics.<sup>3</sup>

In this work we will report a complete spectroscopic and photophysical study of the keto and leuco forms of indigo and three other derivatives. The characterization involves absorption, fluorescence and triplet-triplet absorption spectra together with quantum yields for fluorescence ( $\phi_F$ ), singlet-triplet ( $\phi_{ISC}$ ) and internal conversion ( $\phi_{IC}$ ) and lifetimes for fluorescence ( $\tau_F$ ) and triplet decay ( $\tau_T$ ). It will be shown that in the case of the keto form the major deactivation pathway involves internal conversion from the lowest singlet excited state to the ground-state whereas in the case of the leuco form there is competition between the internal conversion, triplet formation and fluorescence deactivation processes.

One of the major difficulties in the study of these compounds is the poor solubility in the great majority of protic solvents. In the case of the water soluble Indigo carmine, it was possible to make an additional study in methanol and thus obtain information on the nature of the lowest triplet state.

1. a) Séquin-Frey, M. *J. Chem. Educ.* **1981**, *58*, 301; b) P. F. Schatz, *J. Chem. Educ.* **2001**, *78*, 1442

2. Seixas de Melo, J.; Barroso, M. *Bol. Soc. Port. Quim.* **2000**, *81*, 66.

3. Miliani, C.; Romani, A.; Favaro, G. *Spectrochimica Acta Part a-Molecular and Biomolecular Spectroscopy* **1998**, *54*, 581.

**PHOTOPHYSICAL STUDY OF  
TRIS (8-HYDROXYQUINOLINE) ALUMINIUM(III)  
IN BENZENE SOLUTION**

**Mariana Fernandes,<sup>a</sup> H.D. Burrows,<sup>a</sup> J. Seixas de Melo,<sup>a</sup> J. Pina,<sup>a</sup> A.P. Monkman,<sup>b</sup>  
Suppiah Navaratnam<sup>c</sup>**

<sup>a</sup>*Departamento de Química, Universidade de Coimbra, P3004-535 Coimbra, Portugal*

<sup>b</sup>*Department of Physics, University of Durham, Durham DH1 3LE, UK*

<sup>c</sup>*Free Radical Research Facility, Daresbury Laboratory, Warrington, WA4 4AD, UK and  
Department of Chemistry, University of Salford, M4 4WT, UK*

In the decade and a half since Tang and Van Slyke first reported efficient electroluminescence from a bilayer device based on tris(8-hydroxyquinoline) aluminium(III) (Alq<sub>3</sub>) as the luminescent layer,<sup>1</sup> the development organic light emitting diodes (OLEDs), based on these materials as the active component has reached the stage where they are currently being used commercially in monochrome displays in car radios and mobile phones. By doping with appropriate dyes it is possible to tune the colour through a large part of the visible spectrum, and an OLED full colour display has already appeared on the market for use in digital cameras. However, while the basic mechanism of electroluminescence is well understood, information on the photophysics of Alq<sub>3</sub> is relatively limited, with widely different values for fluorescence quantum yield and lifetime, and very little information on the triplet state. We report results of a detailed photophysical study of this complex in benzene solution, including fluorescence quantum yield and lifetime. Information has also been obtained on the triplet state by pulse radiolysis energy transfer, using a methodology developed for studying conjugated polymers,<sup>2</sup> and its energy (2.10±0.05 eV) has been determined for the first time.<sup>3</sup> Further information has been obtained from flash photolysis and benzophenone sensitized phosphorescence and an intersystem crossing quantum yield  $\phi_T = 0.2$  has been determined. Singlet oxygen formation is observed on photoexcitation of aerated solutions of Alq<sub>3</sub> and is suggested to arise from quenching of its triplet state. Energy transfer is also observed from the Alq<sub>3</sub> triplet state to platinum(II) octaethylporphyrin. The importance of these results in optimizing the efficiency of electroluminescence devices will be discussed.

*Acknowledgment* We are grateful to the European Commission, *Sapiens/FCT* and the Royal Society for funding.

1. C.W. Tang, S.A. VanSlyke, *Appl.Phys.Lett.* **1987**, *51*, 913.

2. A. P. Monkman, H. D. Burrows, L.J. Hartwell, L. E. Horsburgh, I. Hamblett, S. Navaratnam, *Phys. Rev. Lett.* **2001**, *86*, 1358.

3. H.D. Burrows, M. Fernandes, J. Seixas de Melo, A.P. Monkman, S. Navaratnam, *J.Am.Chem.Soc.*, submitted for publication.

C-64

**RU(BPY)<sub>3</sub><sup>2+</sup> AS A SENSITIZER FOR THE PHOTODEGRADATION OF 2,4,6-TRICHLOROPHENOL****M.I. Silva, H.D. Burrows and S.J. Formosinho***Chemistry Department, F.C.T.U.C., University of Coimbra, 3004-535 Coimbra, Portugal, misilva@ci.uc.pt*

Because of its attractive spectral and photoredox properties tris(bipyridyl)ruthenium(II) is among the most widely studied systems in transition metal photochemistry<sup>1</sup>. We have shown that this complex is an important alternative method of destroying toxic organic pollutants<sup>2</sup>. Continuous photolysis of aqueous solutions of 2,4,6-trichlorophenol in the presence of Ru(bpy)<sub>3</sub><sup>2+</sup>/S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup> with near visible light ( $\lambda > 350$  nm) has been followed by UV/visible and luminescence spectroscopy, potentiometry and HPLC techniques.

Upon irradiation, a decrease was observed in the 2,4,6-trichlorophenol concentration accompanied by formation of Cl<sup>-</sup>, H<sup>+</sup> and SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> ions as the main inorganic products. Benzoquinone, 2 and 4-chlorophenol and 1,2 and 1,4-dihydroxybenzene were identified as the main intermediate organic products.

A mechanism for the photodegradation of 2,4,6-trichlorophenol in presence of Ru(bpy)<sub>3</sub><sup>2+</sup>/S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup> is suggested which consists of a series of chain reactions initiated by the quenching of the excited state ruthenium complex by S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup> and formation of the corresponding Ru(bpy)<sub>3</sub><sup>3+</sup> and SO<sub>4</sub><sup>-</sup> intermediates.

Upon prolonged irradiation it is suggested that photomineralization of 2,4,6-trichlorophenol occurs. As Ru(bpy)<sub>3</sub><sup>2+</sup> is regenerated in the reaction, the scheme corresponds to an overall catalytic process.

The photodechlorination kinetics were followed by Cl<sup>-</sup> release. *Pseudo*-first order kinetics describe quite well the rapid 2,4,6-trichlorophenol photodechlorination behavior under our experimental different conditions, which were further studied with respect to Ru(bpy)<sub>3</sub><sup>2+</sup> and S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup> concentrations.

1. A. Juris, V. Balzani, F. Barigelletti, S. Campagna, P. Belser and A. von Zelewsky, *Coord. Chem. Rev.*, **1988**, 84, 85
2. M.I. Silva, H.D. Burrows, S.J. Formosinho and M. G. Miguel, *Ber.Buns.-Gessll. Phys. Chem.*, **1996**, 100,138

## DEGRADAÇÃO FOTOCATALÍTICA DE HERBICIDAS TIPO 1,3,5-TRIAZINAS

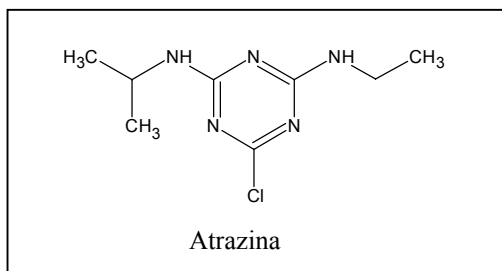
**R. Coimbra,<sup>a</sup> M. I. Fernández,<sup>b</sup> M. E. D. G. Azenha,<sup>a</sup> H. D. Burrows,<sup>a</sup> M. Canle L.<sup>b</sup> y  
M. M. Pereira<sup>a</sup>**

<sup>a</sup>Departamento de Química. Universidade de Coimbra. 3004-535 Coimbra

<sup>b</sup>Departamento de Química Física e Enxeñaría Química I. Universidade da Coruña. Rúa Alejandro de la Sota, 1. E-15008 A Coruña, Galicia, Espanha

Derivados de 1,3,5-triazinas, como a atrazina (Fig.1), são alguns dos herbicidas mais utilizados na agricultura. São conhecidos por serem tóxicos, poluentes e persistentes no ambiente. Têm potenciais de oxidação elevada<sup>1</sup> e não têm absorção adequada para a fotodegradação directa utilizando luz solar.<sup>2</sup>

A fotólise directa com luz ultravioleta (254nm), porém leva a uma degradação cujos processos mais importantes envolvem adição-eliminação.



**Fig. 1.** Estrutura da Atrazina

Há grande interesse na utilização de processos avançados de oxidação,<sup>3</sup> incluindo processos fotocatalíticos, no tratamento de resíduos tóxicos. Neste trabalho, discutimos a fotodegradação das 1,3,5-triazinas utilizando vários fotosensibilizadores.

Mostramos que a degradação pode ser fotocatalizada pelo ião uranilo utilizando luz visível, apresentando resultados dos produtos e da cinética da reacção, seguida por espectroscopia de absorção visível-ultravioleta, fluorescência e HPLC, onde o processo fundamental envolve uma reacção radicalar. O estudo de reactividade das triazinas com o oxigénio singuleto ( $^1\text{O}_2^*$ ) foi também efectuado, utilizando como fotosensibilizador meso-tetrakis(2,6-dicloro-4-sulfonatofenil)porfirina de ferro(III) e ainda meso-tetrakis(2,6-dicloro-4-sulfonatofenil) porfirina de ferro(III) com peróxido de hidrogénio.

1. M.E.D.G. Azenha, H.D. Burrows, M. Canle L., R. Coimbra, M.I. Fernández, M.V. García, A.E. Rodrigues, J.A. Santaballa e S. Steenken, *Chem.Comm.*, **2003**, 112.

2. M.E.D.G. Azenha, H.D. Burrows, M. Canle L., R. Coimbra, M.I. Fernández, M.V. García, M.A. Peiteado e J.A. Santaballa, *J.Phys.Org.Chem.*, em publicação.

3. O. Legrini, E. Oliveiros e A.M. Braun, *Chem.Rev.* **1993**, 93, 671.

C-66

## ENERGETICS OF THE HYDROGEN ABSTRACTION REACTION IN 4,4'-DIHYDROXYDIPHENYLMETHANE

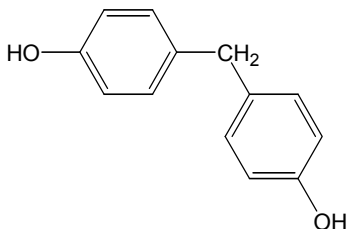
**Catarina F. Correia,<sup>a</sup> Rui M. Borges dos Santos,<sup>a,b</sup> João P. Telo,<sup>c</sup>  
and José A. Martinho Simões<sup>a</sup>**

<sup>a</sup>Departamento de Química e Bioquímica, Faculdade de Ciências, Universidade de Lisboa, 1749-016 Lisboa, Portugal

<sup>b</sup>Faculdade de Engenharia de Recursos Naturais, Universidade do Algarve, Campus de Gambelas, 8000-810 Faro, Portugal

<sup>c</sup>Departamento de Engenharia Química, Instituto Superior Técnico, Av. Rovisco Pais, P-1049-001, Lisboa, Portugal

Consider the molecule of 4,4'-dihydroxyphenylmethane:



When this species reacts with *tert*-butoxy radical (a widely used hydrogen abstractor), which hydrogen do you think it will be abstracted? Most organic chemists will tell you that the  $sp^3$  C–H bond is weaker than the O–H bond because the resulting radical will be resonance stabilized (by analogy with the benzyl radical). An EPR experiment, however, showed that our intuition is wrong: by reaction with the *tert*-butoxy radical only the oxygen-centered radical is formed, implying that the O–H bond is “easier” to cleave than the C–H bond. The energetics of the O–H bond in solution was probed by time-resolved photoacoustic calorimetry (TR-PAC). These experiments led to

$DH_{\text{sln}}^\circ(\text{O–H}) = 366.6 \pm 5.5 \text{ kJ mol}^{-1}$ . This value, together with solvation corrections afforded the O–H bond dissociation enthalpy in the gas phase,  $DH^\circ(\text{O–H}) = 342.9 \pm 5.7 \text{ kJ mol}^{-1}$ , which is some  $28 \text{ kJ mol}^{-1}$  lower than the O–H bond dissociation enthalpy in phenol and ca.  $30 \text{ kJ mol}^{-1}$  lower than the benzylic C–H bond dissociation enthalpy in toluene.

## ENERGETICS OF ALKYL BENZYL RADICALS: A TIME-RESOLVED PHOTOACOUSTIC CALORIMETRY STUDY

**Vânia S. F. Muralha,<sup>1</sup> Rui M. Borges dos Santos,<sup>1,2</sup> José A. Martinho Simões<sup>1</sup>.**

<sup>1</sup>*Departamento de Química e Bioquímica, Faculdade de Ciências, Universidade de Lisboa, 1749-016 Lisboa, Portugal*

<sup>2</sup>*Faculdade de Engenharia de Recursos Naturais, Universidade do Algarve, Campus de Gambelas, 8005-139 Faro, Portugal*

The PhCH<sub>2</sub>-H bond dissociation enthalpy in solution was determined for the first time from a time-resolved photoacoustic calorimetry study (TR-PAC) in toluene. The derived gas-phase result allows the calculation of the enthalpy of formation of the benzyl radical, which is in good agreement with data obtained from gas-phase experiments. The procedure was extended to ethylbenzene and cumene and the results support the assumption that solvation enthalpies of the alkylbenzenes and their corresponding radicals are similar. The trend of C-H bond dissociation enthalpy in those alkylbenzenes is in keeping with early gas-phase literature results: the primary C-H bond dissociation enthalpy in toluene is about 9 kJ mol<sup>-1</sup> higher than the secondary C-H bond in ethylbenzene, and 12 kJ mol<sup>-1</sup> higher than the tertiary C-H bond in cumene.

C-68

**NEW INTERPRETATION OF GROUND- AND  
EXCITED-STATE TUNNELING SPLITTINGS IN  
2-PYRIDONE•2-HYDROXYPYRIDINE**

**Saulo A. Vázquez,<sup>a</sup> Antonio Fernández-Ramos,<sup>a</sup> Emilio Martínez-Núñez,<sup>a</sup> Zorka  
Smedarchina<sup>a,b</sup> and Willem Siebrand<sup>b</sup>**

<sup>a</sup>*Departamento de Química Física, Facultad de Química, Universidad de Santiago,  
E-15782 Santiago de Compostela, Spain. qfsaulo@usc.es*

<sup>b</sup>*Stecie Institute for Molecular Sciences, National Research Council of Canada, Ottawa,  
K1A 0R6 Canada*

The tunneling splitting associated with double proton transfer recently observed in the dimeric complex 2-pyridone•2-hydroxypyridine is studied theoretically. Potential energy surfaces for the ground state and the first singlet excited state, calculated at the DFT-B3LYP and CIS level, respectively, with a 6-311++G(d,p) basis set, show that the two protons transfer synchronously in the ground state but stepwise in the excited state. Direct dynamics calculations based on the approximate instanton method satisfactorily reproduce the observed tunneling splitting of 520 MHz and indicate that, contrary to the earlier interpretation, it is due to double proton tunneling in the ground rather than the excited state.

## ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES FOTOÁCIDAS Y FOTOBÁSICAS DE LA 5-HIDROXIQUINOLEÍNA

**Carlos Costa Corbelle, Manuel Mosquera González, M. Carmen Ríos Rodríguez y Flor Rodríguez Prieto**

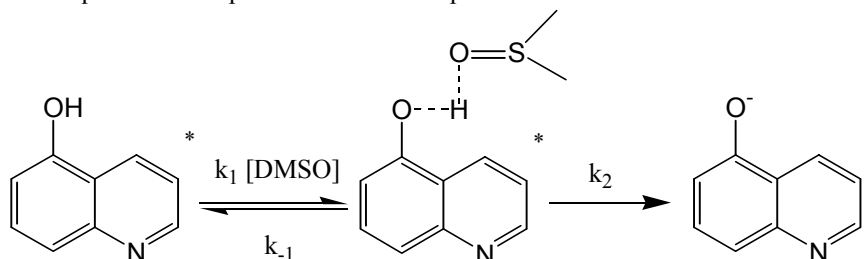
*Departamento de Química Física, Facultad de Química, Universidade de Santiago, E-15782 Santiago de Compostela, España. qfflorrp@usc.es*

Este trabajo está enfocado a la investigación del mecanismo de la reacción de transferencia protónica entre la 5-hidroxiquinoleína (5HQ) en estado singlete excitado y diversas sustancias básicas y ácidas. Las reacciones se llevaron a cabo en acetonitrilo.

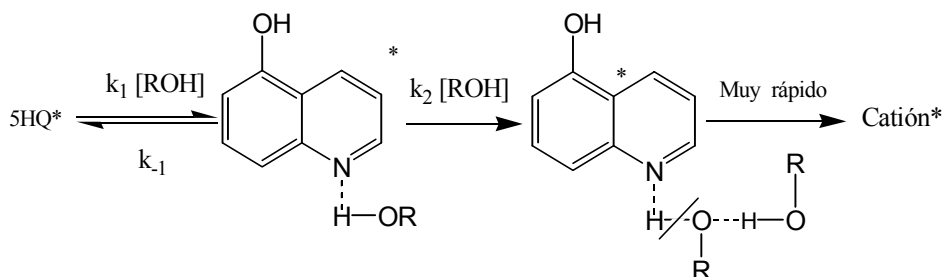
En primer lugar se ha caracterizado la 5HQ midiendo espectros de absorción, excitación y emisión de fluorescencia en distintos disolventes y a distintos valores de pH. Mediante el ciclo de Förster se han obtenido los pKa de la 5HQ en estado excitado.

Una vez caracterizada la 5HQ se han realizado series de adición de alcoholes, agua, morfolina, ácido acético y dimetilsulfóxido (DMSO), midiendo los espectros y tiempos de vida de fluorescencia. Las series de espectros obtenidas se han analizado mediante la técnica de análisis de componentes principales (PCA), obteniéndose el número de especies emisoras involucradas. El análisis de los datos ha permitido concluir que la reacción entre la 5HQ y ácidos o bases fuertes tiene lugar en un solo paso en el que se forma el catión y el anión respectivamente, mientras que para el DMSO, el agua y los alcoholes la reacción es más compleja.

Con el DMSO, base débil, la reacción tiene lugar en dos etapas, formándose un aducto en la primera que se descompone a continuación para formar el anión:



El agua y los alcoholes reaccionan con la 5HQ a través del N para formar el catión en dos pasos, interviniendo en cada uno de ellos una molécula de agua o alcohol.



C-70

## TRANSFERENCIA PROTÓNICA FOTOINDUCIDA EN EL CATION $1H$ -2-(6'-HIDROXI-2'-PIRIDIL)BENCIMIDAZOLIO. CATÁLISIS POR AGUA Y ÁCIDO ACÉTICO

**Iria García Lema, Manuel Mosquera, Flor Rodríguez-Prieto y M. Carmen Ríos Rodríguez**

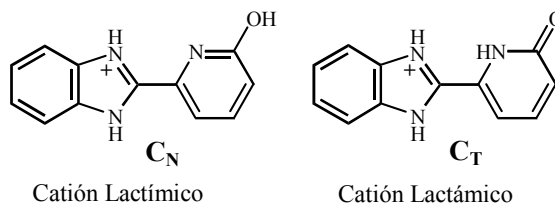
*Departamento de Química Física, Facultade de Química, Universidade de Santiago de Compostela, E-15782 Santiago de Compostela, España. qfmmgfot@usc.es*

Las reacciones de transferencia protónica, tanto en el estado fundamental como en el estado excitado, son unos de los procesos químicos más ampliamente estudiados debido a su importancia en la naturaleza.<sup>1</sup>

El 2-(6'-hidroxi-2'-piridil)bencimidazol es un derivado aromático que presenta a la vez grupos funcionales ácidos (R-OH) y básicos (R-NR<sub>2</sub>) entre los que se produce una transferencia protónica asistida por el disolvente; esta transferencia es especialmente rápida en estado electrónico excitado a causa de la alteración de sus propiedades ácido-base como consecuencia de la modificación en la distribución electrónica.<sup>2,3</sup>

Se ha estudiado el comportamiento fotoquímico de este compuesto en condiciones ácidas en dos disolventes apróticos: acetonitrilo (ACN) y 1,4-dioxano, y en presencia de diferentes cantidades de agua o ácido acético, para comprobar la relevancia del medio en los procesos de transferencia protónica. En estos sistemas únicamente es posible el transporte del protón cuando se ha añadido una sustancia con propiedades dadoras y/oceptoras; y por lo tanto en ausencia de éstas sólo se observa la existencia del catión lactámico C<sub>N</sub>, tanto en el estado fundamental como en estado excitado.

En ACN ácido la adición de agua cataliza en el estado excitado la transferencia de un protón desde el O-H hasta el N del piridilo, para dar el tautómero lactámico C<sub>T</sub><sup>\*</sup>, observándose fluorescencia dual. Por otra parte, la adición de AcOH



provoca la protonación del N del piridilo, de modo que se observa además la emisión del dicatión y de un aducto previo entre el C<sub>N</sub><sup>\*</sup> y una molécula de AcOH. En 1,4-dioxano ácido la adición de agua da lugar a los mismos procesos que en ACN. Por el contrario, la adición de AcOH provoca la desprotonación del O-H, generando una especie neutra de carácter zwitteriónico, de la que también se observa emisión

A la vista de los resultados obtenidos concluimos que las especiales propiedades dadoras yceptoras del agua hacen posible la transferencia protónica en este sistema; y que no es suficiente una única molécula de agua para que esto suceda. Además, esto es independiente del disolvente elegido (disolventes apróticos).

1. A. Müller, H. Ratajczak, W. Junge, E. Diemann, Eds. *Electron and Proton Transfer in Chemistry and Biology*. Elsevier, Amsterdam, 1992.

2. M. C. Ríos Rodríguez, J. C. Penedo, R. J. Willemsse, M. Mosquera, F. Rodríguez Prieto, *J. Phys. Chem. A*. **1999**, *103*, 7236.

3. M. C. Ríos Rodríguez, M. Mosquera, F. Rodríguez Prieto, *J. Phys. Chem. A*. **2001**, *105*, 10249.

## ANÁLISIS DE ESPECTROS DE EMISIÓN RESUELTOS EN EL TIEMPO (TRES) APLICANDO EL MÉTODO DE ANÁLISIS DE COMPONENTES PRINCIPALES (PCA)

**Belén Reija, Mercedes Novo y Wajih Al-Soufi**

*Departamento de Química Física, Universidade de Santiago de Compostela, Facultade de Ciencias, Campus Universitario s/n, E-27002 Lugo, España. breija@lugo.usc.es*

La mayor parte de los sistemas fotoquímicos de interés en la actualidad presentan varias especies fluorescentes con diferentes tiempos de vida y espectros de emisión, por lo que su estudio implica la medida y el análisis de los espectros de emisión resueltos en el tiempo (TRES). La primera cuestión a resolver en el análisis de este tipo de datos es cuántas especies contribuyen a la fluorescencia observada. Se ha demostrado que los ajustes de decaimientos individuales llevan generalmente a resultados inconsistentes, siendo necesario realizar un análisis global de todos los decaimientos para determinar el número de especies fluorescentes y sus tiempos de vida.<sup>1</sup> Sin embargo, incluso el análisis global puede ser incapaz de resolver el sistema cuando los tiempos de vida de las especies son muy cercanos, los espectros están muy solapados o la resolución de los datos experimentales es baja.

Sobre la base de nuestra experiencia en la aplicación del Análisis de Componentes Principales (PCA) a la resolución de series de espectros de absorción y de emisión de estado estacionario,<sup>2</sup> hemos desarrollado un método de análisis de datos de TRES mediante PCA. Este tipo de datos puede ser considerado como una serie de espectros de emisión obtenidos variando el tiempo como parámetro independiente y pueden ser tratados de una forma similar a los datos de estado estacionario. Sin embargo, los efectos del pulso de excitación y del desplazamiento de los decaimientos dependiente de la longitud de onda (“shift”) son nuevos problemas a resolver para un correcto tratamiento de los espectros TRES. En el método desarrollado se analizan los autovalores obtenidos mediante PCA para determinar el número de especies fluorescentes. A continuación se determinan los tiempos de vida y los espectros de emisión de cada una de las especies individuales mediante análisis global.

El rango de aplicación del método desarrollado se ha analizado mediante datos de TRES simulados, que permiten hacer un estudio sistemático de la influencia de los diferentes parámetros experimentales y de las propiedades del sistema en estudio. A continuación se ha comprobado el correcto funcionamiento del método con datos experimentales correspondientes a mezclas de tres fluoróforos conocidos con tiempos de vida cercanos y espectros muy solapados. Finalmente, se ha analizado un sistema complejo real, la fluorescencia de las disoluciones de 6-(p-toluidin)-2-naftalensulfonato (TNS) con  $\beta$ -ciclodextrina, en la que al menos participan tres complejos de inclusión formados entre las dos sustancias.<sup>3</sup>

1. J. R. Lakowicz, *Principles of fluorescence spectroscopy*, Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York, 1999, p. 126-132.

2. W. Al-Soufi, M. Novo y M. Mosquera, *Appl. Spectrosc.* **2001**, *55*, 630-636.

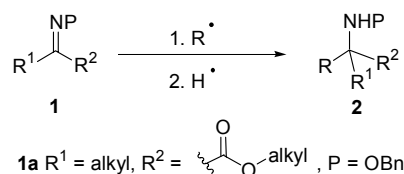
3. E. Álvarez-Parrilla, W. Al-Soufi, P. Ramos Cabrer, M. Novo y J. Vázquez Tato. *J. Phys. Chem.* **2001**, *105*, 5994-6003.

## INTERMOLECULAR ADDITION OF PHOTOCHEMICALLY GENERATED CARBON-RADICALS TO C=N SYSTEMS

Marta Fernández, Manuel Gómez, Juan José Martínez and Ricardo Alonso

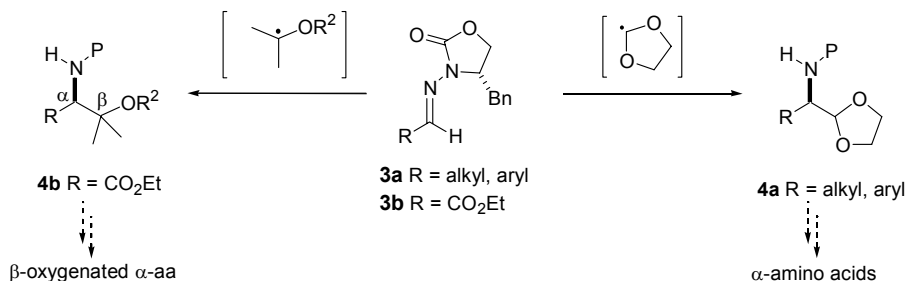
Departamento de Química Orgánica y Unidad Asociada al CSIC, Universidad de Santiago, E-15782 Santiago de Compostela, España. qoraa@usc.es

The intermolecular radical addition to carbon-nitrogen  $\pi$  bonds, e.g. **1**  $\rightarrow$  **2**, Scheme 1, is a most attractive, but inherently difficult transformation.<sup>1</sup> We have recently demonstrated that such process takes place efficiently for ketoxime ethers **1a** and  $\alpha$ -oxygenated carbon radicals, these being generated from alcohols, ethers or aldehydes by irradiation (medium pressure Hg lamp) in the presence of benzophenone.<sup>2</sup>



**Scheme 1.** Intermolecular radical addition to imine derivatives.

Now, we have studied this reaction type for a variety of hydrazones and carbon-radicals. In particular, the transformations of *N*-acyl hydrazones **3a** and **3b** into **4a** and **4b** were explored to determine their potential as key steps for the asymmetric synthesis of either  $\alpha$ -amino acids or their  $\beta$ -oxygenated analogs, respectively (Scheme 2). Detailed data will be given. We will also refer to the use of *N,N*-diphenyl hydrazones as radical traps, methyl formate as a radical precursor, and to polymeric benzophenones as sensitizers.



**Scheme 2.** Addition of  $\alpha$ -oxygenated carbon radicals to unactivated and activated *N*-acyl hydrazones **3a** and **3b**.

*Acknowledgment.* We thank the DGES/FEDER (grants PB98-0606 y BQU2002-01176) and the Xunta de Galicia (grants XUGA20905B97 and PGIDT00PXI20901PR, and a fellowship to M. F.) for funding this work. We also thank J. L. Bourdelande and J. Font for kindly supplying the polymeric benzophenones used in the exploratory study.

1. Friestad, G. K. *Tetrahedron* **2001**, *57*, 5461-5496.
2. Torrente, S.; Alonso, R. *Org. Lett.* **2001**, *3*, 1985-1987.

## BENZOPSORALENOS CON POTENTE ACTIVIDAD FOTOBIOLOGICA

E. Quezada,<sup>a</sup> L. Santana,<sup>a</sup> E. Uriarte,<sup>a</sup> O. Gia,<sup>b</sup> L. Dalla Via,<sup>b</sup>  
S. Marciani-Magno<sup>b</sup>

<sup>a</sup>Facultad de Farmacia, Universidad de Santiago de Compostela, España

<sup>b</sup>Dipartimento di Scienze Farmaceutiche, Università di Padova, Italia

La terapia PUVA (psoraleno + UV-A) es un procedimiento fotoquimioterápico utilizado desde hace ya mucho tiempo para el tratamiento oral o tópico de diversas enfermedades hiperproliferativas de la piel, la psoriasis, el vitilago o la dermatitis atópica, y mas recientemente también para el linfoma maligno cutáneo de células T, por tratamiento en circulación extracorporea o a través de cateter flexible.

Los psoralenos (furocumarinas lineales) son capaces de intercalarse entre los pares de bases del ADN y, después de sufrir radiación, formar cicloadductos [2+2] fundamentalmente con las unidades de timina por su doble enlace entre las posiciones 5,6. Según la reacción se produzca por el doble enlace del anillo de furano, de pirano o de ambos, pueden formarse monoadductos o, en algunas ocasiones, diadductos. La formación de enlace cruzado se asocia a la manifestación de los efectos secundarios mas importantes derivados del tratamiento con compuestos; por esto, en los últimos años se está realizando una intensa investigación tratando de obtener buenos psoralenos monofuncionales.

En este sentido, nuestra aproximación es una de la que mejores resultados está originando. Se trata de incluir uno de los dos doble enlaces referidos en un anillo bencénico, anulando así su capacidad reactiva e incrementando en muchos casos, su capacidad de intercalación.

En esta comunicación se expondrán compuestos que se corresponden con las estructuras generales B y C de la Fig. 1. Algunos de ellos presentan una actividad fotobiológica hasta cien veces superior al 8-metoxipsoraleno (8-MOP), utilizado como fármaco de referencia, y sin problemas de fototoxicidad cutánea a dosis muy superiores a aquellas en las que el 8-MOP origina ya lesiones edematosas. No forman enlace cruzado, por lo que tampoco deberían de tener el potencial carcinogénico asociado a la formación de este tipo de enlace. Por otro lado, se consiguió aumentar de manera muy significativa su solubilidad en agua, por lo que se facilita su evaluación biológica y se modifican sus propiedades farmacocinéticas. Además, algunos de estos compuestos presentan actividad antitumoral en ausencia de radiación. Estas propiedades ponen de manifiesto el muy interesante perfil farmacológico de estos productos.

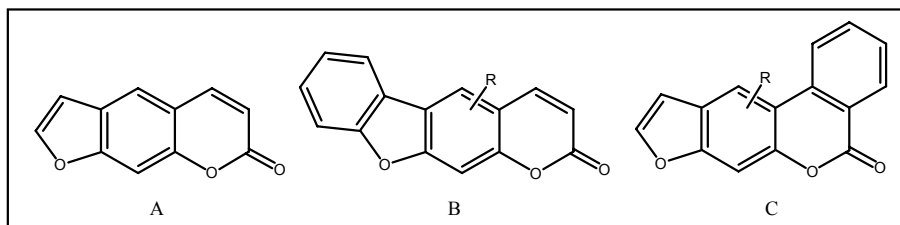


Fig. 1. A) Psoraleno, B) y C) Benzopsoralenos con el anillo bencénico sobre el anillo de furano o sobre el de pirano, respectivamente.

C-74

## PHOTOCHROMIC PROPERTIES OF NEW SPIRO[THIOXANTHENE-FLUORENOPYRANS]

**Maria A. Salvador, Paulo J. Coelho, Hugh D. Burrows,  
M. Manuel Oliveira, Luis M. Carvalho**

*Centro de Química-Vila Real, Universidade de Trás-os-Montes e Alto Douro, 5001-911  
Vila Real, Portugal. pcoelho@utad.pt*

In the last decade much attention has been devoted to the synthesis of new 2*H*-chromenes. These interesting molecules undergo a photo-induced change of colour in solution or in polymer matrices when exposed to UV radiation or direct sunlight, returning to the initial state when the illumination ceases, normally via a thermal pathway.

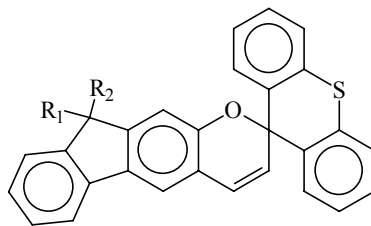
The photochromic properties, under flash irradiation, of some indeno fused 2*H*-chromenes have been recently studied.<sup>1</sup> These molecules exhibit a very significant bathochromic shift of the maximum wavelength of absorption and fading rates well suited for practical applications in sunglass lenses.

One way to modulate the colour developed upon UV irradiation is to increase the planarity of the open coloured forms. This can be achieved through the linkage of the two phenyl sp<sup>3</sup> substituents.<sup>2</sup>

We have recently prepared new spiro[thioxanthene-fluoreno-pyrans] possessing a sulphur atom bridge between the two phenyl sp<sup>3</sup> substituents. In this work we will present the photochromic properties under flash irradiation (maximum wavelength of absorption, colorability and fading rate) of these new molecules.



Indeno-fused 2*H*-Chromene



Spiro[thioxanthene-fluoreno-pyran]

*Acknowledgements:* To FCT for financial support through project POCTI/QUI/38771/2001.

1. P. J. Coelho, L. M. Carvalho, S. Rodrigues A. M.F. Oliveira-Campos, A. Samat, R. Guglielmetti, *Tetrahedron* **2002**, 58 (5), 925-931.
2. P. J. Coelho, L. M. Carvalho, S. Abrantes, M. M. Oliveira, A. M.F. Oliveira-Campos, A. Samat, R. Guglielmetti, *Tetrahedron* **2002**, 58, 9505-9511.

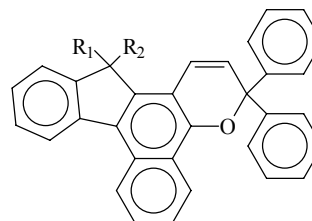
## PHOTOCHROMIC PROPERTIES OF NEW INDENO-FUSED SPIRO[THIOXANTHENE-NAPHTHOPYRANS]

Maria A. Salvador, Paulo J. Coelho, M. Manuel Oliveira, Luis M. Carvalho

Centro de Química-Vila Real, Universidade de Trás-os-Montes e Alto Douro, 5001-911 Vila Real, Portugal. pcoelho@utad.pt

Indeno-fused naphthopyrans are an important class of photochromic compounds which have been the subject of intense research due to their potential use in plastic sunglass lenses and other applications such as in optical memories and optical switches.<sup>1</sup>

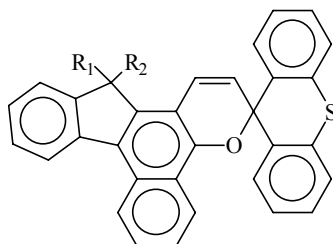
The change in the absorption spectrum is due to an extension of the conjugation in the open form. However, the open form is not completely planar, due to steric hindrance between the two phenyl groups. Linking the two phenyl groups seems *a priori* an obvious way to improve the conjugation.



Indeno-fused naphthopyran

In recent studies we have shown that the linkage of the two phenyl  $sp^3$ -substituents through a sulphur bridge allows the increase of the maximum wavelength of absorption and a very significant increase of the fading rate.<sup>2</sup>

We have recently prepared new indeno-fused spiro[thioxanthene-naphthopyrans] possessing also a sulphur bridge between the two phenyl  $sp^3$ -substituents. The photochromic properties of these compounds under continuous irradiation (maximum wavelength of absorption, colorability, fading rate) will be presented and discussed.



Indeno-fused Spiro[thioxanthene-naphthopyran]

*Acknowledgements:* To FCT for financial support through project POCTI/QUI/38771/2001.

1. M. Melzig, C. Mann, U. Weigand, US patent 6,146, 554 (2000)
2. P. J. Coelho, L. M. Carvalho, S. Abrantes, M. M. Oliveira, A. M.F. Oliveira-Campos, A. Samat, R. Guglielmetti, *Tetrahedron* 58 (2002), 9505-9511.

## SISTEMA SIMPLES DE FOTÓLISE FLASH

**Igor V. Khmelinskii**

Universidade do Algarve, ADQ., FCT, e CMQA, Campus de Gambelas, 8000-117 Faro, Portugal. ikhmelin@ualg.pt

Numa tentativa de implementar uma aula prática em cinética química, deparamos com o facto de as técnicas experimentais propostas no manual de trabalhos práticos<sup>1</sup> datarem dos anos setenta, serem bastante caras e largamente ultrapassadas pelo desenvolvimento tecnológico moderno. Foi então desenvolvido um fotómetro cinético simples, que juntamente com um flash fotográfico, e com um osciloscópio digital, forma um sistema completo de fotólise flash. A simplicidade da operação, a segurança, o baixo consumo e o baixo custo permitem propor o uso do sistema também no ensino secundário e pelos amadores de ciência.

O funcionamento de aparelho foi testado utilizando o equilíbrio nas soluções aquosas de isotiocianato de Fe(III), que era o sistema proposto para o estudo cinético<sup>1</sup>. Sujeito a um pulso da luz, uma parte de isotiocianato de Fe(III) existente na solução decompõe-se, o que se manifesta num aumento da intensidade da luz transmitida, com uma subsequente reconstituição do complexo, acompanhada pela redução de intensidade da luz. As constantes de recuperação do equilíbrio medidas em função do pH são utilizadas para calcular as respectivas constantes cinéticas<sup>1</sup>.

Fig.1 mostra um típico sinal obtido nas experiências referidas. Inicialmente, nota-se um forte aumento da intensidade devido à luz do flash fotográfico. Depois das cerca de 20 ms iniciais, podemos observar a cinética de recuperação da absorvência, com o tempo característico de cerca de 100 ms. O processo não é completamente reversível, pois o valor final da absorvência é inferior ao seu valor inicial. É de referir que o valor máximo do sinal útil apenas corresponde a 1% da alteração da intensidade, o que mostra uma razão Sinal/Ruído bastante vantajosa característica do presente fotómetro cinético. O fotómetro cinético pode ser utilizado para estudar processos mais rápidos, desde que existe um laser e um osciloscópio digital adequado.

Presentemente, a mesma abordagem tecnológica está a ser aplicada ao desenvolvimento de um sistema de fotometria cinética com detecção por reflectância difusa. A informação adicional está disponível na Internet<sup>2</sup>.

Presentemente, a mesma abordagem tecnológica está a ser aplicada ao desenvolvimento de um sistema de fotometria cinética com detecção por reflectância difusa. A informação adicional está disponível na Internet<sup>2</sup>.

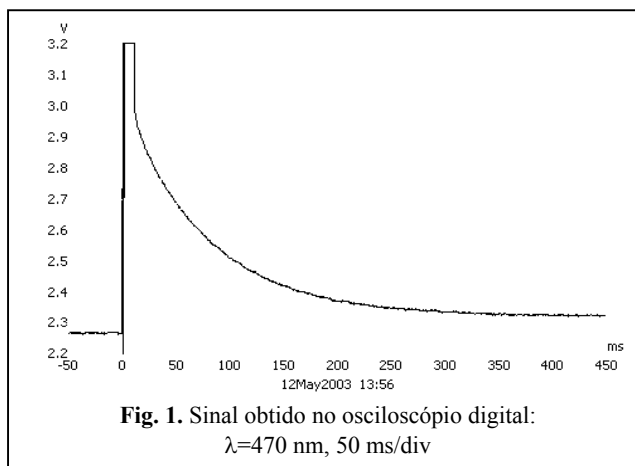


Fig. 1. Sinal obtido no osciloscópio digital:  
 $\lambda=470$  nm, 50 ms/div

1. H.D. Crockford, J.W. Nowell, H.W. Baird, F.W. Getzen, *Laboratory manual of Physical Chemistry*, J. Wiley and Sons, 1976, pp. 280-288.
2. I.V. Khmelinskii, <http://www.mundo.iol.pt/ikhmelin/tecnologia.ciencias/index.html>

## NILE RED FLUORESCENCE STUDIES IN BRIJ<sup>®</sup>-56 AND SOYBEAN LECITHIN W/O MICROEMULSIONS

**Elisabete M. S. Castanheira, Inês C. P. Augusto and Paulo J. G. Coutinho**

*Departamento de Física, Universidade do Minho, Campus de Gualtar, 4710-057 Braga, Portugal. ecoutinho@fisica.uminho.pt*

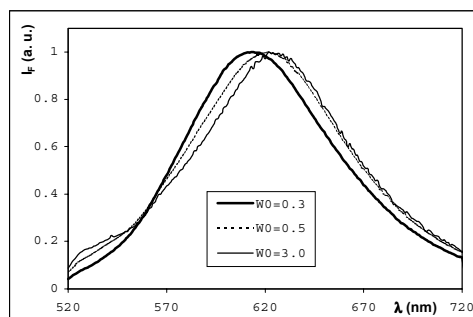
Microemulsions can be used as templates for nanoparticle formation.<sup>1</sup> Also, lecithin w/o microemulsions can aggregate to form a three-dimensional network of tubes, called an organogel.<sup>2</sup>

The dye Nile Red (9-(diethylamino)-5H-Benzo[ $\alpha$ ]phenoxazin-5-one) exhibits a hydrophobic nature, with low solubility and fluorescence in water. Nile Red is a good solvatochromic probe, and emission properties are strongly medium dependent. In previous studies, Nile Red was used to probe the microheterogeneous structures in the ternary system C<sub>12</sub>E<sub>5</sub>/water/tetradecane<sup>3</sup> and in C<sub>12</sub>E<sub>7</sub>/DPPC mixtures.<sup>4</sup>

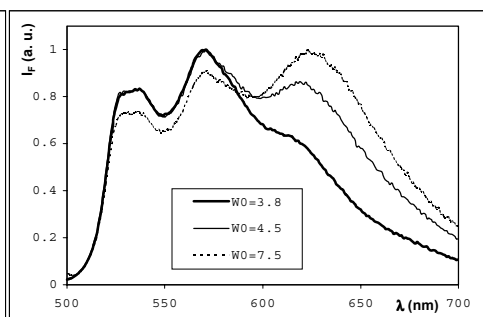
In this work, we have used Nile Red fluorescence emission behaviour to probe structural changes in the w/o microemulsions formed by the non-ionic surfactant Brij<sup>®</sup>-56 (C<sub>16</sub>H<sub>33</sub>(OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>OH, n~10) or commercial soybean lecithin (Stern, 22% phosphatidylcholine) in cyclohexane, with several amounts of water.

One interesting feature is that Nile Red emission shows a complex behaviour, which results from probe partitioning among different environments (figs. 1 and 2). This partitioning is dependent on the amount of added water ( $\omega_0$ ), specially in the lecithin system.

Dynamic light scattering measurements are being performed in order to obtain some structural information on these systems.



**Fig. 1.** Nile Red emission spectra in Brij<sup>®</sup>-56/water/cyclohexane microemulsions.



**Fig. 2.** Nile Red emission spectra in lecithin/water/cyclohexane microemulsions.

1. J. Cizeron and M. P. Pileni *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 17410.
2. Y. A. Shchipunov, S. A. Mezzasalma, G. J. M. Koper and H. Hoffmann *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 10484.
3. G. Hungerford, E. M. S. Castanheira, M. E. C. D. Real Oliveira, M. da G. Miguel and H. D. Burrows *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 4061.
4. P. J. G. Coutinho, E. M. S. Castanheira, M. C. Rei and M. E. C. D. Real Oliveira *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 12841.

## LANGMUIR-BLODGETT FILMS OF CdS NANOPARTICLES. APPLICATIONS TO SOLAR ENERGY CONVERSION

**Paulo J. G. Coutinho, M. Teresa C. M. Barbosa, Cândido A. G. Mendes and Elisabete M. S. Castanheira**

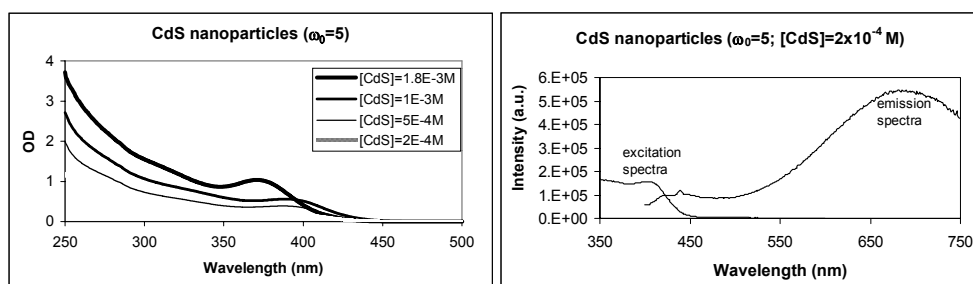
*Departamento de Física, Universidade do Minho, Campus de Gualtar, 4710-057 Braga, Portugal. pcoutinho@fisica.uminho.pt*

Nanotechnology is a field of very active investigation.

In this work, cadmium sulfide (CdS) nanoparticles have been prepared by surfactant templating. The preparation protocol was based on that of Pileni,<sup>1</sup> using AOT [sodium bis(2-ethylhexyl) sulfosuccinate] water-in-oil microemulsions. Here, a similar methodology has been used, but with several AOT concentrations. Nanoparticles using Brij<sup>®</sup>-30 (C<sub>12</sub>EO<sub>n</sub> mixture, n~4) templating were also obtained.

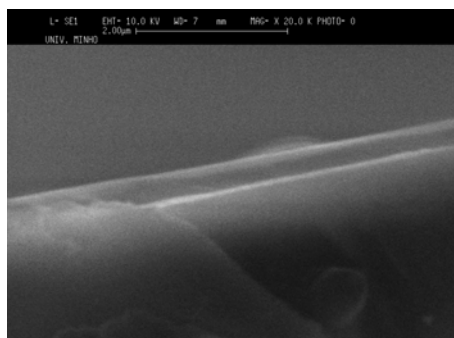
Nanoparticle active surface was passivated by thiophenol, followed by nanoparticle extraction and dispersion in diethylether.

CdS nanoparticles were characterized spectroscopically by UV-Visible absorption and fluorescence (fig. 1). Preliminary dynamic light scattering experiments were performed, in order to determine the nanoparticle dimensions and polydispersity.



**Fig. 1.** Absorption and fluorescence spectra of CdS nanoparticles in AOT microemulsions.

Using a phospholipid helper (DPPC: dipalmitoylphosphatidylcholine) we have successfully deposit 10 Langmuir-Blodgett monolayers of these nanoparticles on a glass substrate. The resulting film was characterized by SEM (scanning electron microscopy), showing an average thickness of 400 nm (fig. 2). These films were photoactive and photoreduction of methylviologen was achieved by the irradiation of the 405 nm line of an Hg lamp in the presence of cysteine as a sacrificial donor.



**Fig. 2.** SEM image of CdS nanoparticles in Langmuir-Blodgett films.

## CHIRAL RECOGNITION IN THE QUENCHING OF EXCITED STATES

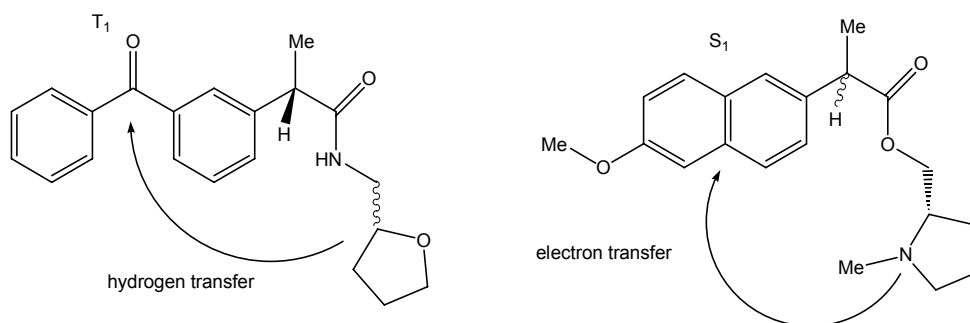
**Uwe Pischel,<sup>a</sup> Sergio Abad,<sup>b</sup> Luis R. Domingo,<sup>c</sup> Francisco Boscá,<sup>b</sup> Miguel A. Miranda<sup>b</sup>**

<sup>a</sup>REQUIMTE/Departamento de Química, Faculdade de Ciências, Universidade do Porto, R. Campo Alegre 687, 4169-007 Porto, Portugal

<sup>b</sup>Instituto de Tecnología Química, Universidad Politécnica de Valencia, UPV-CSIC, Av. de los Naranjos s/n, E-46022 Valencia, Spain

<sup>c</sup>Departamento Química Orgánica, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad de Valencia, Doctor Molliner 50, E-46199 Burjassot, Valencia, Spain

The investigation of stereoselective photoreactions has become an attractive topic in recent years.<sup>1</sup> Also in photobiology the stereoselective interaction of chiral chromophores with biological target structures plays an important role.<sup>2</sup> This contribution deals with the investigation of diastereomeric recognition in the intramolecular quenching of excited states by hydrogen or electron transfer. For this reason diastereomeric dyads were synthesized, which are constructed of benzophenone and a hydrogen donor (tetrahydrofuran) or naphthalene and an electron donor (N-methylpyrrolidine). Additionally, the fundamental importance of these donor/acceptor combinations and their quenching mechanisms underlines the general character of this study.



Investigations by means of laser flash photolysis and fluorescence spectroscopy revealed for both mechanisms an explicit dependence of the deactivation kinetics on chiral information. The obtained results are complemented by photoproduct characterization and quantum-chemical calculations.<sup>3,4</sup>

*Acknowledgements.* The financial support of MCYT and Deutsche Forschungsgemeinschaft is gratefully acknowledged.

1. Y. Inoue. *Chem. Rev.* **1992**, *92*, 741.

2. M. A. Miranda, A. Lahoz, R. Martínez-Máñez, F. Boscá, J. V. Castell and J. Pérez-Prieto. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 11569.

3. U. Pischel, S. Abad, L. R. Domingo, F. Boscá and M. A. Miranda. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, accepted.

4. U. Pischel, S. Abad and M. A. Miranda. *Chem. Commun.* **2003**, in press.

C-80

**EFFECT OF pH ON THE FIREFLY LUCIFERASE CATALYSED SYNTHESIS OF LUCIFERYL AND DEHYDROLUCIFERYL-COENZYME A****Hugo D.C. Fraga<sup>1</sup>, Joaquim C.G. Esteves da Silva<sup>1</sup> and Rui Fontes<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>LAQUIPAI, Departamento de Química, Faculdade de Ciências, Universidade do Porto, R. Campo Alegre 687, 4169-007 Porto, Portugal. hugofraga@portugalmail.com; jcsilva@fc.up.pt

<sup>2</sup>Serviço de Bioquímica (U38-FCT), Faculdade de Medicina, Universidade do Porto, Alameda Hernâni Monteiro, 4200-319 Porto, Portugal. rui.fontes@mail.telepac.pt

In the firefly luciferase bioluminescent reaction the supplementation of standard assay media with coenzyme A (CoA) increases initial light emission and retards the usual light decay. The effect of CoA may be explained by an allosteric modification of the enzyme or its reactivity towards intermediates and/or reaction products. Previous work <sup>1-3</sup> has shown that firefly luciferase can behave as a luciferyl and dehydroluciferyl-coenzyme A synthetase which may be related with the activation effect of CoA on light emission.

In a project under progress with the objective of study the role of intermediates and products on the luciferase reactions we have studied the effect of assay pH on the enzymatic syntheses of luciferyl (LH2-CoA) and dehydroluciferyl-coenzyme A (L-CoA). As was the case for light emission the activity of synthesis of LH2-CoA from ATP, luciferin (LH2) and CoA increases when the pH increases from 6.3 to 8.3. The activity of synthesis of L-CoA either from ATP, dehydroluciferin (L) and CoA or, bypassing the activation step, from dehydroluciferyl-adenylate (L-AMP) and CoA have a maximum at pH 7.5.

*Acknowledgements.* Financial support from FCT (FSE-FEDER) (project POCTI/QUI/37768/2001) is acknowledged.

1. R.L. Airth, W.C. Rhodes and W.D. McElroy. *Biochys Acta*, **1958**, 27, 519.

2. R. Fontes, B. Ortiz, A. Diego, A. Sillero and S. Gunther. *FEBS Lett.* **1998**, 438, 190.

3. H. Fraga, J.C.G. Esteves da Silva and R. Fontes, Identification of enzyme produced firefly luciferyl-adenylate and the enzyme synthesis of luciferyl-CoA, **2003**, Submitted.

## A NEW SELECTIVE SENSOR FOR Zn(II) IN AQUEOUS SOLUTION BASED ON A MACROCYCLIC LIGAND

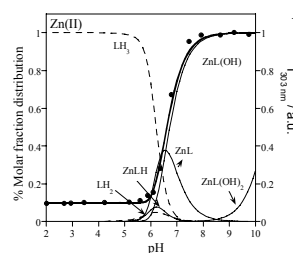
Carlos Lodeiro,<sup>a</sup> A. Jorge Parola,<sup>a</sup> Manuel Vicente,<sup>b</sup> Rufina Bastida<sup>b</sup>

<sup>a</sup>REQUIMTE/CQFB, Departamento de Química, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa, 2829-516 Monte de Caparica, Portugal.

<sup>b</sup>Departamento de Química Inorgánica, Faculdade de Química, Universidade de Santiago de Compostela, Avda das Ciencias s/n, E-15782, Santiago de Compostela, España.

Zinc is particularly important since it is an essential component of many biological substrates, as enzymes and transcription factors (carbonic anhydrase, zinc finger proteins, etc),<sup>1</sup> and has an increasing significance in several biomedical fields, as in neuroscience, immunology, cancer, etc. Many systems have been reported in the literature in order to detect this metal in solution.<sup>2</sup>

Here we report a new functionalised pendant armed macrocyclic ligand L, as a new sensor for Zn(II) in water solution. In Fig. A is represented the fluorescence emission titration curves of L in the presence of equimolar amounts of Zn<sup>2+</sup> (●). ( $\lambda_{exc} = 275$  nm,  $\lambda_{em} = 303$  nm,  $[L] = 4.70E^{-5}M$ ,  $[NaCl] = 0.15$  M).

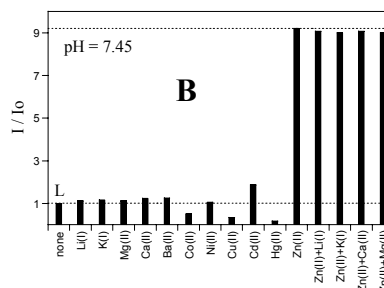


**A**

The fluorescence response of L ( $4.70 \cdot 10^{-5}$  M) at pH 7.45 to Zn<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, and other metal ions, Li<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Ba<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup> and Hg<sup>2+</sup> (1 equivalent of metal ion, 47  $\mu$ M) with  $I = 0.15$  M (NaCl) at 25°C (excitation at 275 nm) are summarized in Fig. B. A strong CHEQ effect is observed for Co<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup> and Hg<sup>2+</sup> ions.

The selectivity of L towards Zn<sup>2+</sup> at this pH is very clear. The

presence of a huge excess of Li<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup> and Ca<sup>2+</sup> (up to 1:100) had a negligible effect on the emission of the ZnL complex. The 10-fold increase fluorescence emission observed in the pH range 7-9 in the presence of Zn<sup>2+</sup>, leads L as a good sensor for this biological metal in water solution.



**B**

**Acknowledgements.** We are indebted to Network HPRN-CT-2000-00029 (EU), FCT POCTI "QUI/32442/99-00" (Portugal) and Xunta de Galicia "PGIDT01PXI20901PR" (Spain) for financial support.

- Berg, J. M.; *Acc. Chem. Res.*, **1995**, *28*, 14-19.
- Kimura, E.; Aoki, S.; Kikuta, E.; Koike, T.; *P. Natl. Acad. Sci. USA*, **2003**, *100* (7): 3731-3736; Kimura, E.; Kikuta, E.; *J. Bioinorg. Chem.*, **2000**, *5*, 139-155.; Hendrickson, K. M.; Geue, J. P.; Wyness, O.; Lincoln, S. F.; Ward, A. D.; *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**

## POLYAMINE LINEAR CHAINS BEARING PYRENE TERMINAL UNITS

Sérgio Alves,<sup>a</sup> Fernando Pina,<sup>a</sup> João Carlos Lima,<sup>a</sup> and Enrique García-España<sup>b</sup>

<sup>a</sup>REQUIMTE/CQFB, Departamento de Química, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa, 2829-516 Monte da Caparica, Portugal.

<sup>b</sup>Departament de Química Inorgànica, Facultat de Química, Universitat de València, C/ Dr. Moliner 50, 46100 Burjassot (Valencia), Spain.

One possible answer to environment, health and information systems demands is the use of chemosensors.

Chemosensors are molecules constituted by a receptor unit, which is responsible for the binding of the substrate species, and a signalling unit, which has different properties when the substrate is bound or not.<sup>1</sup>

We have synthesised and studied a family of chemosensors having a polyamine chain of variable length acting as a receptor unit, which is connected to one or two pyrene units (signal) by methylene groups (spacer), as can be seen in the example below.

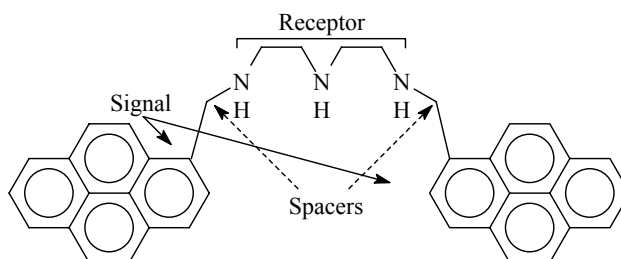


Fig. 1. Example of the structure of one of the ligands.

Depending on the length and protonation state of the chain, the fluorescence of the compounds can be turned on or off, and in the cases of compounds with two pyrene units the compounds are able to form an intramolecular association (excimer) when irradiated with light.

*Acknowledgements.* We are indebted to Network HPRN-CT-2000-00029 (EU), FCT POCTI "QUI/32442/99-00" (Portugal) for financial support. S. A. wishes to thank Fundação para a Ciência e Tecnologia for a Ph.D. grant (PRAXIS XXI/BD/21614/99).

1. F. Pina, M. A. Bernardo, E. García-España, "Fluorescent Chemosensors Containing Polyamine Receptors" (microreview), *Eur. J. Inorg. Chem.* **2000**, 2143-2157

## COMPLEXATION OF ALUMINUM (III) BY ANTHOCYANINS AND SYNTHETIC FLAVYLIUM SALTS. A SOURCE FOR BLUE AND PURPLE COLOR

Margarida C. Moncada,<sup>a,b</sup> Sara Moura<sup>a</sup>, M. João Melo,<sup>a,c</sup> Ana Roque,<sup>a</sup> Carlos Lodeiro,<sup>a</sup> Fernando Pina<sup>a</sup>

<sup>a</sup>REQUIMTE/CQFB, Departamento de Química, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa, 2829-516 Monte de Caparica, Portugal. [mjm@dq.fct.unl.pt](mailto:mjm@dq.fct.unl.pt)

<sup>b</sup>Instituto Superior de Ciências da Saúde, Monte de Caparica, Portugal

<sup>c</sup>Departamento de Conservação e Restauro, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa, Quinta da Torre 2829-516 Monte de Caparica, Portugal

Anthocyanins have been recognized since the early decades of this century as responsible for many of the beautiful red and blue colours of flowers and fruits.<sup>1</sup> They can be isolated from the plants in their red coloured flavylum form, which is present only at very acidic pH values (pH<1). At moderately acidic or neutral pH values, a series of complex reversible equilibria take place,<sup>2</sup> and the major species in solution are the colorless (hemicetal) and the pale yellow (chalcone).

In Nature, anthocyanins are located inside plant vacuoles, which, with a few exceptions, present pH neutral or moderately acid. However, the coloring power of cyanin is very low even for the most favourable pH values that can appear in the vacuoles of certain plants. In spite of this, flowers and fruits are beautifully colored, a poppy with the most magnificent red, cornflowers with a unique fascinating blue, and in-between Nature offer us a palette of delicate salmons and dazzling purples. This, Nature was able to do with a handful of anthocyanins, and a great diversity of strategies to capture the concealed reds and blues.

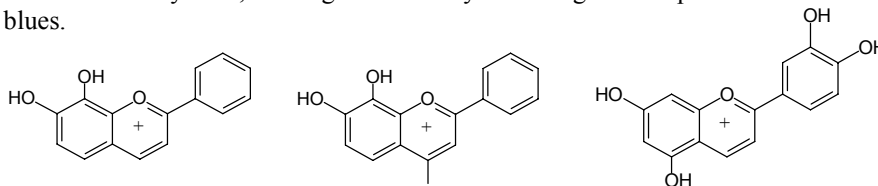


Fig. 1: 7,8-dihydroxyflavylium; 4-methyl, 7,8-dihydroxyflavylium and luteolinidin

In this work, we wish to analyze and compare the colour obtained by Al<sup>3+</sup> complexation with two synthetic flavylum salts as well as with luteolinidin, a "prehistoric" anthocyanin<sup>3</sup>, Figure 1, and cyanin, a common anthocyanin. In order to achieve this objective the thermodynamics and kinetics of the system are investigated. The kinetic behaviour of these systems are studied by flash photolysis measurements and pH jump experiments.<sup>4,5</sup>

*Agradecimentos.* We acknowledge the financial support from European Project HPRN-CT-2000-29 and Fundação para a Ciência e Tecnologia POCTI "QUI/32442/99-00" (FEDER).

1. R. Willstätter, et al, *Justus liebigs Ann. Chem.* **1915**,408, 1.
2. R. Brouillard, J. E. Dubois, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, 99, 1359.
3. M. J. Melo, S. Moura, A. Roque, M. Maestri, F. Pina, *J. Photochem. Photobiology* **2000**, 135,33.
4. F. Pina, M. J. Melo, M. Maestri, P. Passaniti, V. Balzani, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 4496.
5. A. Roque, C. Lodeiro, F. Pina, M. Maestri, S. Dumas, P. Passaniti, V. Balzani, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 987.

## C-84

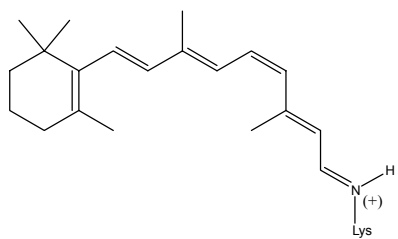
## DISEÑO TEÓRICO Y CARACTERIZACIÓN FOTOQUÍMICA DE UN INTERRUPTOR MOLECULAR BIOMIMÉTICO

**Diego Sampedro,<sup>a</sup> Annapaola Migani,<sup>a</sup> Alessandra Pepi,<sup>a</sup> Elena Busi,<sup>a</sup> Riccardo Basosi,<sup>a</sup> Stefania Fusi,<sup>a</sup> Fabio Ponticelli,<sup>a</sup> Vinicio Zanirato<sup>b</sup> y Massimo Olivucci<sup>a</sup>**

<sup>a</sup>Dipartimento di Chimica, Università degli Studi di Siena, via Aldo Moro I-53100 Siena, Italia. [sampedro@unisi.it](mailto:sampedro@unisi.it)

<sup>b</sup>Dipartimento di Scienze Farmaceutiche, Università di Ferrara, via Fossato di Mortara, 17-19, I-44100, Ferrara, Italia

Los interruptores moleculares basados en isomerización *E/Z* han sido empleados en diferentes contextos con el fin de convertir energía luminosa en movimiento mecánico a nivel molecular.<sup>1</sup> Interruptores basados en el cromóforo del azobenceno se han usado para controlar un buen número de propiedades como formación de complejos, propiedades electrónicas, catálisis y plegado de cadenas oligopeptídicas.



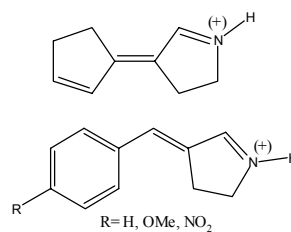
**Fig. 1.** Cromóforo de la rodopsina.

Sin embargo, el bajo rendimiento cuántico (0.30) de este tipo de sistemas, constituye una notable desventaja. La Naturaleza nos ofrece una alternativa mucha más eficiente para este tipo de isomerización. Por ejemplo, el cromóforo de la rodopsina (Rh, ver Figura 1), sufre isomerización *E/Z* de forma muy rápida (200 fs) debido a un mayor rendimiento cuántico (0.67).

Tomando esta molécula como base, hemos planteado el diseño y estudio de un interruptor molecular que permita aprovechar las ventajas del cromóforo de la Rh y cumpla, al mismo tiempo, las propiedades requeridas a un fotointerruptor *ideal*:

- La isomerización debe ser un proceso eficiente.
- Los dos isómeros deben ser estables respecto a la interconversión térmica.

La realización de este proyecto se ha llevado a cabo en dos etapas. En primer lugar, se han diseñado varias modificaciones del cromóforo del retinal que presenten procesos de isomerización más eficientes (Figura 2). Para ello se han llevado a cabo cálculos teóricos de alto nivel dentro de la metodología CASPT2//CASSCF.<sup>2</sup> A continuación, se han sintetizado una serie de moléculas que contienen el mismo cromóforo para comprobar el comportamiento fotoquímico previsto y estudiar el efecto de la sustitución.



**Fig. 2.** Prototipos de interruptores

- J.-P. Sauvage, Ed. *Molecular Machines and Motors*. Springer, Berlín, 2001.
- M. Olivucci, M. A. Robb y F. Bernardi *Conformational Analysis of Molecules in Excited States*, J. Waluk, Ed.; Wiley-VCH: John Wiley and Sons Inc.: Nueva York, 2000, pp 297-366.

## DEGRADATION OF MONOREACTIVE AND HETERO-BIREACTIVE COMMERCIAL DYES UNDER FENTON AND PHOTO-FENTON CONDITIONS

**Francesc Torrades,<sup>a</sup> José Peral,<sup>b</sup> J. Antonio Garcia-Hortal,<sup>c</sup> Luis Núñez,<sup>c</sup> Xavier Domènech<sup>b</sup> and Julia Garcia-Montaño<sup>b</sup>**

<sup>a</sup>*Departament d'Enginyeria Química. ETSEI de Terrassa (UPC), C/Colom, 11, E-08222 Terrassa (Barcelona), Spain. francesc.torrades@upc.es*

<sup>b</sup>*Departament de Química, Edifici Cn, Universitat Autònoma de Barcelona, E-08193 Bellaterra (Barcelona), Spain. julia@klignon.uab.es*

<sup>c</sup>*Departament d'Enginyeria Tèxtil i Paperera. ETSEI de Terrassa (UPC), C/Colom, 11, E-08222 Terrassa (Barcelona), Spain.*

The textile industry produces large quantities of wastewater that are highly coloured and contain large concentrations of organic matter. The main pollution source of wastewater comes from the dyeing and finishing industry. The large amounts of dyestuffs used in the dyeing stage of textile manufacturing processes produces highly coloured effluents and represents an increasing environmental threat due to its refractory nature.

The treatment of textile wastewater by conventional methods such as biological, physical and chemical processes or their combinations are a common practice but have several drawbacks, e. g., inefficient colour removal that can cause disturbance to the ecological system of the receiving water. One alternative for the destructive elimination of recalcitrant, toxic and/or hazardous pollutants are the advanced oxidation processes (AOPs), based on the generation of hydroxyl radicals. Among the AOPs that achieve the highest reaction yields with the lowest cost treatment we can mention the Fenton and photo-Fenton type reactions. Especial interests have photo-Fenton processes run under solar irradiation. In this study data and discussions concerning the degradation of different commercial reactive dyes, paying especial attention for photo-Fenton processes run under solar irradiation, are reported.

## PHOTOCATALYTIC DEGRADATION OF CARBOXYLIC ACIDS IN AQUEOUS SOLUTION IN PRESENCE OF IRON (III)

**M. I. Franch, J.A. Ayllón, J.Peral and X.Domènech**

*Departament de Química. Universitat Autònoma de Barcelona. 08193 Bellaterra (Barcelona). Spain. maribel@klingon.uab.es*

The increasing volume of waste waters released to the environment makes necessary the development of techniques for water purification in suitable conditions.

Therefore, development of Advanced Oxidation Processes (AOP's), such as Fe(III) mediated photocatalysis, becomes of great interest, owing to its ability to perform high yields of organic matter mineralization in cheap and mild conditions<sup>1</sup>.

It is well known that low-chain carboxylic acids appear to be accumulated at the last steps of waste water treatment by AOP's<sup>2</sup>. Therefore, investigation on the mineralization process of such organic compounds becomes interesting in order to improve global AOP's performance. Additionally, since carboxylic acids are widely used in industrial applications as reactants and additives for synthetical processes<sup>3</sup>, they must be considered as waste water pollutants by their-self.

In the present work, mineralization of maleic, malic, malonic, acrylic, acetic, and formic acids by means of homogeneous photocatalysis, Fe(III)+UV, has been investigated. The observed degradation rates depend on the nature of both the iron(III) salt being used and the studied carboxylic acid. On the other hand, mineralization mechanism for each one of the target compounds have been proposed. From our results, it appears to exist a correlation between the proposed mineralization mechanisms and the observed salt effects.

1. D.F. Ollis, H., E. Pelizzeti, N. Serpone. *Photocatalysis Fundamentals and Applications*. N. Serpone, E. Pelizzetti (eds). John Willey and Sons, 1989.
2. J.M.Herrmann, C.Guillard and P.Pichat, *Catalysis Today*, 17, **1993**, 7.
3. G.G. Hawley, *Condensed Chemistry Dictionary*. 10<sup>th</sup> ed. Von Nostrand Reinhold. New York, 1981, p. 638.

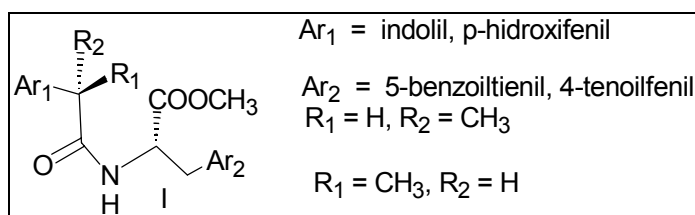
## ESTEREOSELECTIVIDAD EN LA ABSTRACCIÓN DE HIDRÓGENO POR EL 2-BENZOILTIOFENO Y EN LA DESACTIVACIÓN DE LAS ESPECIES GENERADAS

**Julia Pérez-Prieto,<sup>a</sup> Miguel A. Miranda,<sup>b</sup> Francisco Boscá<sup>b</sup> y Agustín Lahoz<sup>a</sup>**

<sup>a</sup>Departamento de Química Orgánica/ICMOL, Universidad de Valencia, Vicent Andrés Estellés s/n, Burjassot, 46100 Valencia, España

<sup>b</sup>Departamento de Química/ITQ, Universidad Politécnica de Valencia, Camino de Vera s/n, 46022 Valencia, España

La fotosensibilización asimétrica utilizando compuestos ópticamente activos es un área prometedora, pero poco estudiada tanto desde el punto de vista mecanístico como de aplicación en síntesis.<sup>1</sup> La utilización de compuestos bicromofóricos del tipo I podría ser adecuada para estudiar los aspectos regio- y estereoquímicos de procesos de transferencia electrónica entre el triplete del 2-benzoiltiofeno (BT) y los restos fenólicos ó indólicos. Se ha realizado la fotólisis de destello laser (Nd:YAG) de disoluciones desgasificadas de compuestos del tipo I. A partir de los espectros de absorción de las especies generadas, así como, del estudio de los efectos de los disolventes y efectos isotópicos, se deduce que la desactivación de los bicromóforos está dominada por transferencia de hidrógeno y es considerablemente estereoselectiva. Por otra parte, la vida de los birradicales, formados posteriormente a la abstracción de hidrógeno por el triplete del BT, depende asimismo de la configuración absoluta de los cromóforos implicados.



*Agradecimientos:* agradecemos a la Generalitat Valenciana y al Ministerio de Ciencia y Tecnología el apoyo a este trabajo mediante los proyectos: GV00-020-2 y BQU2002-00377.

1. (a) Inoue, Y. *Chem. Rev.* **1992**, 92, 741-770. (b) Rau, H. *Chem. Rev.* **1983**, 83, 53

## INTERMEDIOS Y PRODUCTOS FORMADOS A PARTIR DEL 3-METILINDOL MEDIANTE TRANSFERENCIA ELECTRÓNICA FOTOSENSIBILIZADA

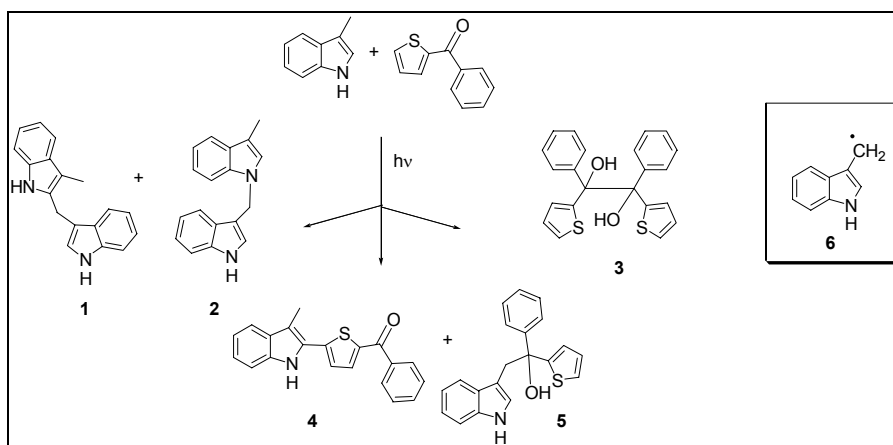
**María del Carmen Morant Miñana,<sup>a</sup> Julia Pérez-Prieto,<sup>a</sup> Miguel Angel Miranda<sup>b</sup> y Raquel E. Galian<sup>a</sup>**

<sup>a</sup>Departamento de Química Orgánica/ICMOL, Universidad de Valencia, Vicent Andrés Estellés s/n, Burjassot, 46100 Valencia.

<sup>b</sup>Departamento de Química/ITQ, Universidad Politécnica de Valencia, Camino de Vera s/n, 46022 Valencia.

Experimentos de fotólisis de destello láser demuestran que el triplete del 2-benzoiltiofeno (BT) es desactivado por el 3-metilindol, dando lugar al par radicalario cetilo y 3-metilindolilo con gran eficacia.

El estudio de productos demuestra la formación de dímeros del indol (**1**, **2**), y del benzoiltiofeno (ambos estereoisómeros de **3**), así como de productos de acoplamiento cruzado (**4** y **5**). La obtención de los productos **1**, **2** y **5** se explica mediante la formación del radical (3-indolil)metilo (**6**), no detectado en los experimentos resueltos en el tiempo, debido a su poco definido espectro de absorción.<sup>1</sup> El intermedio **6** debe formarse por desprotonación del catión radical del 3-metilindol, proceso para el que no existen antecedentes bibliográficos.



*Agradecimientos:* agradecemos a la Generalitat Valenciana y al Ministerio de Ciencia y Tecnología el apoyo a este trabajo mediante los proyectos: GV00-020-2 y BQU2002-00377. R.E.G agradece al Ministerio de Educación Cultura y Deporte la beca post-doctoral otorgada.

1. Garner, A. *et al. Phot. Photobiol.* **1978** 27, 659.

2. Jovanovic, S. *et al. J. Phys. Chem.* **1992**, 96, 6674.

## REACCIONES DE DIELS-ALDER VIA CATION RADICAL

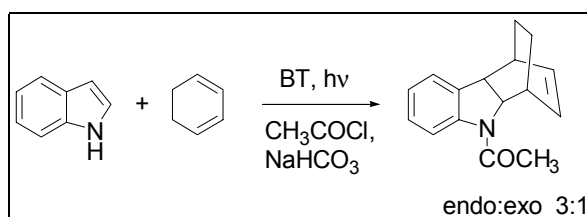
**María González-Béjar,<sup>a</sup> Julia Pérez-Prieto,<sup>a</sup> Miguel Angel Miranda<sup>b</sup> y Salah-Eddine Stiriba<sup>a</sup>**

<sup>a</sup>Departamento de Química Orgánica/ICMOL, Universidad de Valencia, Vicent Andrés Estellés s/n, Burjassot, 46100 Valencia.

<sup>b</sup>Departamento de Química/ITQ, Universidad Politécnica de Valencia, Camino de Vera s/n, Valencia

La reacción de Diels-Alder no tiene lugar normalmente entre dienos y dienófilos ricos en electrones. Sin embargo, este tipo de cicloadición puede ser catalizada utilizando fotosensibilizadores; en algunos casos existen evidencias de la formación de complejos excitados ternarios (triplex).<sup>1</sup> Steckhan y col.<sup>2</sup> han demostrado que la reacción de indol en presencia de dienos ricos en electrones es catalizada por sales de pirilio.

Nosotros demostramos que la reacción del indol con el 1,3-ciclohexadieno puede ser también inducida en presencia de una cetona aromática como el 2-benzoiltiofeno (BT); a través de un mecanismo de transferencia electrónica. La competencia de la formación de dímeros [2+2] del ciclohexadieno, proveniente de proceso de transferencia de energía del BT al dieno, es mínima.



*Agradecimientos:* agradecemos a la Generalitat Valenciana y al Ministerio de Ciencia y Tecnología el apoyo a este trabajo mediante los proyectos: GV00-020-2 y BQU2002-00377.

1. Akbulut N., Hartsough D., Kim J.I., Schuster G.B. *J. Org. Chem.* **1989**, 54, 2549.

2. Gieseler, A.; Steckhan, E.; Wiest, O.; Knoch, F. *J. Org. Chem.* **1991**, 56, 1405.

C-90

## ESTUDIO FOTOFÍSICO DE LA $\beta$ -CARBOLINA-3-ÁCIDO CARBOXÍLICO METIL ESTER

Salvador Monzó, Isabel Zabala y Amparo Olba

*Departamento de Química Física. Facultat de Química. Universitat de València, Dr. Moliner 50, 46100 Burjassot (València) .España. Amparo.Olba@uv.es*

El objetivo de este trabajo ha sido estudiar la absorción y emisión, fluorescencia y fosforescencia, así como la polarización correspondiente y el tiempo de vida de fosforescencia de la  $\beta$ -carbolina-3-ácido carboxílico metil ester, en disolvente polar a temperatura ambiente y a 77K, con el fin de asignar la simetría de los estados más bajos excitados singlete ( $S_1$ ) y triplete ( $T_1$ ) de esta molécula.

De los resultados obtenidos se concluye que tanto el primer estado singlete como el primer estado triplete son de tipo  $\pi\pi^*$ .

A partir de los espectros de polarización de fluorescencia y fosforescencia concluimos que los estado excitados más bajos singlete,  $S_1$ , y triplete,  $T_1$  interaccionan via acoplamiento vibrónico con los estados  $S_2$  y  $T_2$ , ya que los espectros de polarización presentan cambios fuera de la banda 0-0.

## ESTUDIO FOTOFÍSICO DEL FOTOINICIADOR $\alpha,\alpha$ -DIMETOXI- $\alpha$ - FENILACETOFENONA

**I. Zabala, A. Olba e I. S. Monzó**

*Departamento de Química Física, Facultad de Química, Universidad de Valencia, c/ Dr. Moliner 100, Burjasot, 46100 Valencia, España*

En este trabajo se han utilizado las técnicas de espectroscopia de emisión, excitación y polarización para estudiar el comportamiento fotofísico del fotoiniciador,  $\alpha,\alpha$ -dimetoxi- $\alpha$ - fenilacetofenona. Los experimentos se han llevado a cabo a 77K y en disolvente polar (EPA) y no polar (Metil ciclohexano). De los resultados obtenidos se puede concluir que el estado excitado mas bajo triplete ( $T_1$ ) es ( $^3n\pi^*$ ) debido al grado de polarización de fosforescencia. La no linealidad en el espectro de polarización de emisión pone de manifiesto la existencia de acoplamiento vibrónicos entre los estados  $T_1(^3n\pi^*)$  y  $T_2(^3\pi\pi^*)$ . El espectro de excitación de fosforescencia tanto en disolvente polar como no polar, exhibe una banda bien definida, asignada a la transición  $S_1 \rightarrow T_1$  al igual que ocurre con la benzofenona.

## ANÁLISIS TEÓRICO DE LOS ESTADOS EXCITADOS EN LA MALEIMIDA

Teresa Climent,<sup>a</sup> Remedios González-Luque y Manuela Merchán

Departamento de Química Física, Instituto de Ciencia Molecular, Universidad de Valencia, E-46100 Burjassot, Valencia. España. <sup>a</sup> tcliment@uv.es

Con objeto de ampliar el conocimiento del comportamiento espectroscópico de la maleimida (1-H-pirrol-2,5-diona) y contribuir a realizar asignaciones fiables desde un punto de vista teórico, se ha realizado el estudio de sus estados excitados con el método MS-CASPT2<sup>1-3</sup>, usándose conjuntos de bases monoeléctricas del tipo ANOs.

En primer lugar se han optimizado, a nivel CASSCF, las geometrías tanto para el estado fundamental como para los estados excitados más bajos singletes y tripletes. Con dichas geometrías se ha obtenido el espectro vertical y se ha caracterizado la emisión (fluorescencia y fosforescencia), así como las transiciones no verticales.

En total se han tratado 46 estados singletes y 4 tripletes, que en el espectro vertical se han ordenado en orden creciente a sus energías MS-CASPT2. En la tabla 1 se presenta un resumen con los 4 estados excitados singletes más bajos.

**Tabla 1:** Energías de Excitación (eV) calculadas PMCAS-CI y MS-CASPT2, Fuerzas de Oscilador correspondientes (f) y Momentos Dipolares ( $\mu$ , D) para los Estados Excitados de la Maleimida, usando conjuntos de base del tipo ANO C,N,O[4s3p1d]/H[2s1p] + 1s1p1p (funciones Rydberg). Se incluyen los valores experimentales.

Estado	PMCAS-CI	MS-CASPT2	f	$\mu$	Experimental
$1^1 B_1(lp_1 \rightarrow \pi^*)$	6.99	2.48	0.0004	-0.16	
$1^1 A_2(lp_2 \rightarrow \pi^*)$	7.97	3.29	prohib.	-0.08	3.33(0-0), 3.60 <sup>5</sup>
$1^1 B_2(\pi\pi^*)$	6.61	4.44	0.0221	+0.50	4.34, <sup>6</sup> 4.46 <sup>5</sup>
$2^1 B_2(\pi\pi^*)$	8.67	5.59	0.4526	-0.92	5.53, <sup>6</sup> 5.72 <sup>5</sup>

- Andersson, K.; Malmqvist, P.-Å.; Roos, B. O.; Sadlej, A. J.; Wolinski, K. *J. Phys. Chem.* **1990**, *94*, 5483.
- Andersson, K.; Malmqvist, P.-Å.; Roos, B. O. *J. Chem. Phys.* **1992**, *96*, 1218.
- Finley, J.; Malmqvist, P.-Å.; Roos, B. O.; Serrano-Andrés, L. *Chem. Phys. Lett.* **1998**, *288*, 299.
- Seliskar, C. J.; McGlynn, S. P. *J. Chem. Phys.* **1971**, *55*, 4337.
- Johnson, E. A. in: Perkampus, H.-H. (Ed.), *UV-VIS Atlas of Organic Compounds*, VCH: Weinheim, 1992; p. 175.
- Robin, M. B. *Higher Excited States of Polyatomic Molecules*; Academic Press: New York, 1975; Vol. II.

## ESTEREOSELECTIVIDAD EN LA FOTOSENSIBILIZACIÓN DE LAS BIOMOLÉCULAS POR EL CARPROFENO

Virginie Lhiaubet-Vallet, Zaideth Sarabia, Francisco Boscá y Miguel Angel Miranda  
 Instituto de Tecnología Química UPV-CSIC, Universidad Politécnica de Valencia, Avenida de los Naranjos, s/n, 46022 Valencia, España. mmiranda@qim.upv.es

Los fármacos son generalmente utilizados como mezclas racémicas, pero existe una tendencia a utilizar el enantiómero puro para minimizar el efecto tóxico debido al enantiómero menos activo. Fotoalergia y fototoxicidad son efectos adversos muy conocidos de los antiinflamatorios no esteroideos. Entre ellos, carprofeno (CP) (Figura 1) es uno de los más fotoactivos.

En este trabajo se presenta la estereoselectividad en la unión fotoquímica del carprofeno a una proteína y el estudio de los daños fotosensibilizados por cada uno de los estereoisómeros del carprofeno en el ADN.

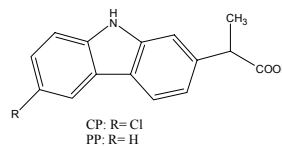


Fig. 1. Estructura del carprofeno (CP) y de su fotoproducto (PP).

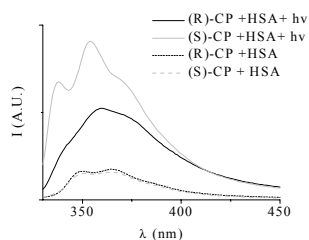


Fig. 2. Fluorescencia del CP irradiado (o no) con HSA.

Los estereoisómeros puros del carprofeno (R) y (S) han sido irradiados en presencia de albúmina humana sérica (HSA). Después de la irradiación y de la filtración de la fomezcla por gel de sephadex, la fracción correspondiente a la proteína ha sido estudiada por espectroscopia de fluorescencia. La muestra con el (R)-Carprofeno y la proteína dio un espectro sin estructura mientras que el (S)-Carprofeno mostró un espectro más intenso que presentaba una estructura fina (Figura 2).

Para determinar cuales de los aminoácidos están implicados en el fotoenlace con la proteína, han sido realizadas irradiaciones del carprofeno con aminoácidos. Así se mostró que solo cisteína da el espectro con estructura fina atribuido a la formación del fotoproducto deshalogenado del carprofeno (PP). Además, estudios de fotólisis de destello láser fueron realizados para estudiar una posible estereoselectividad en la desactivación del carprofeno excitado por aminoácidos o albúmina humana sérica.

Por otra parte, se estudió la fotosensibilización del ADN por el carprofeno (R) o (S) con la técnica de los geles de agarosa. Se observó la formación de rupturas de cadena sencilla pero se encontró poca diferencia de eficiencia entre los dos estereoisómeros. También se ha llevado a cabo el estudio con enzimas de reparación del ADN (la Fpg, la endonucleasa III o V) y la investigación por HPLC del daño provocado en los nucleósidos aislados (timidina y 2'-desoxiguanosina).

*Agradecimientos.* Este estudio fue subvencionado por la Unión Europea Beca Marie Curie (VLV y ZS).

## ESTEREOSELECTIVIDAD EN LA ABSTRACCIÓN DE HIDRÓGENOS ALÍLICOS POR DERIVADOS DE LA BENZOFENONA

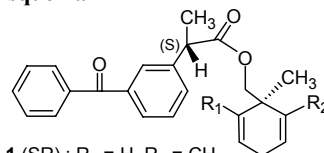
**Francisco Boscá, Abdelouahid Samadi, Inmaculada Andreu, Isabel M. Morera y Miguel A. Miranda**

*Instituto de Tecnología Química/ Departamento de Química (CSIC/UPV) Universidad Politécnica de Valencia, Avda de los Naranjos s/n, 46022- Valencia.*

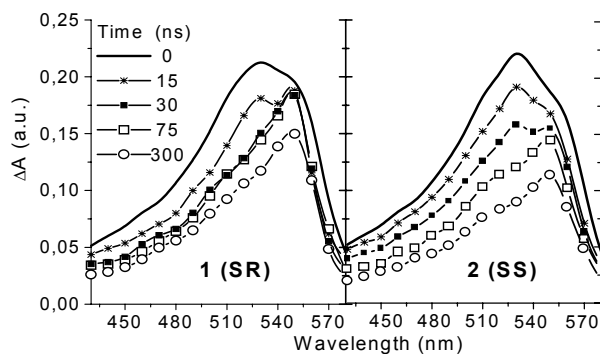
La fotorreducción de la benzofenona es una de las reacciones fotoquímicas más conocidas. Sin embargo, aunque la interacción del estado excitado triplete de este cromóforo con dadores de hidrógeno ha sido ampliamente estudiada, la participación de centros quirales en este tipo de fotorreducciones nunca ha sido evaluada. Así, el presente trabajo pretende abordar este tipo de reacciones usando una benzofenona quiral (S-ketoprofeno) unida covalentemente a dos derivados quirales del 1,4-ciclohexadieno (S y R- 1,2-dimetilciclohexa-2,5-dieno-1-metanol) (Esquema 1).

Mediante estudios de fotólisis de destello laser de los compuestos **1** y **2** no solo se ha observado que el tiempo en la desactivación de los estados excitados tripletes de la benzofenonas de **1** y **2** ( $\lambda_{\max}$  ca. 525 nm) es diferente (Fig. 1), sino que también lo es el rendimiento cuántico de formación de los subsecuentes biradicales ( $\lambda_{\max}$  ca. 550 nm, Fig. 1).

**Esquema 1**



**1** (SR) ; R<sub>1</sub> = H, R<sub>2</sub> = CH<sub>3</sub>  
**2** (SS) ; R<sub>1</sub> = CH<sub>3</sub>, R<sub>2</sub> = H



**Fig. 1.** Espectro de absorción obtenido a diferentes tiempos después del pulso laser (355 nm) para **1** y **2** en acetonitrilo ( $5 \times 10^{-4}$  M).

Del análisis de todos los resultados obtenidos se ha podido demostrar que existe discriminación quiral en todos los procesos implicados en la reacción de abstracción de hidrógeno intramolecular. Por otra parte, la estereoselectividad observada está de acuerdo con los cálculos de energía mínima (MM2) de las conformaciones sándwich de **1** y **2**.

*Agradecimientos.* Generalitat Valenciana (CTIDIB/2002/9), Ministerio de Ciencia y tecnología (BQU2001-2725) y a la Fundación José y Ana Royo.

## FOTOGENERACIÓN DE METILUROS DE *o*-QUINONAS DESDE *o*-CICLOALQUENILFENOLES

**E. A. Leo, J. Delgado, A. Espinós, M. A. Miranda\* y R. Tormos**

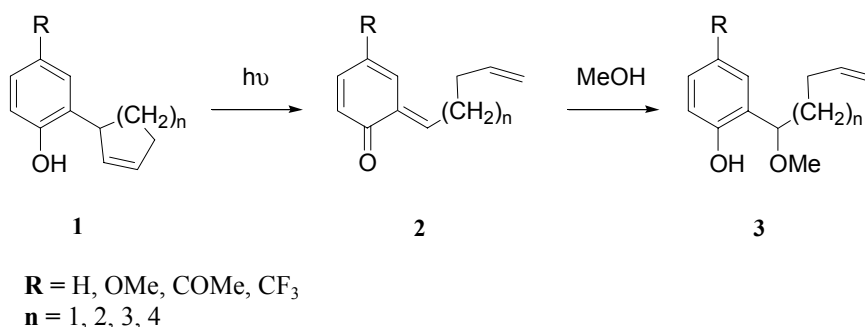
*Departamento de Química-Instituto de Tecnología Química UPV-CSIC, Camino de vera s/n, 46071 Valencia, España. mmiranda@qim.upv.es*

Es conocido el comportamiento fotoquímico de algunos 2-(2'-cicloalquenil)fenoles en disolventes aromáticos. Estos compuestos conducen a la obtención de éteres cíclicos, a través de un proceso intramolecular de transferencia de protón.<sup>1,2</sup>

Nuestro grupo ha descrito en una comunicación preliminar que una reacción alternativa es la apertura fotoquímica a la 6-alkilidenciclohexa-2,4-dienona (**2**).<sup>3</sup> Este intermedio puede ser atrapado por dienófilos o nucleófilos.

El objetivo del presente trabajo ha sido el estudio detallado de este proceso en metanol, con especial atención al uso de distintos sustituyentes electrón atrayentes y dadores, así como el tamaño del cicloalqueno.

Los mejores rendimientos en producto (**3**) se obtuvieron con los ciclohexenil derivados y con CF<sub>3</sub> como sustituyente. Estos resultados se racionalizaron mediante cálculos teóricos DFT.



**Fig. 1.** Esquema de los compuestos estudiados.

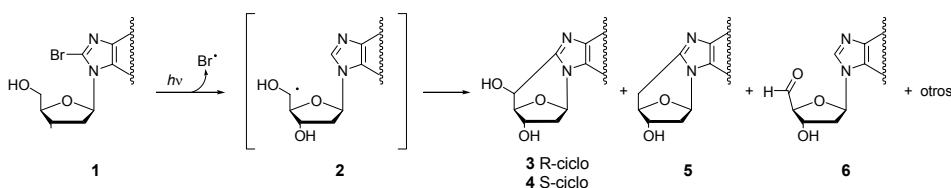
1. G. Fráter and H. Schmid, *Helv. Chim. Acta* **1967**, 5, 255-262
2. S. J. Cristol and C. S. Ilenda, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, 97, 5862-5867
3. J. Delgado, A. Espinós, M. C. Jiménez and M. A. Miranda, *Chem. Commun.* **2002**, 2636-2637

## ESTUDIO FOTOQUIMICO DE LA 8-BROMO-2'- DESOXIADENOSINA

**L. B. Jimenez,<sup>a</sup> S. Encinas,<sup>a</sup> M. A. Miranda,<sup>a</sup> M. L. Navacchia,<sup>b</sup> y C. Chatgililoglu<sup>b</sup>**  
<sup>a</sup>*Departamento de Química/Instituto de Tecnología Química UPV-CSIC, Universidad Politécnica de Valencia, Valencia, España. ljimenez@gim.upv.es*  
<sup>b</sup>*ISOF, Consiglio Nazionale delle Ricerche, Bologna, Italia.*

Las radiaciones ionizantes, así como los radicales libres que se producen en el organismo, pueden originar severos daños al ADN, estructura de gran importancia biológica. Estas lesiones podrían tener un impacto biológico significativo tanto en la conformación como en la función de la doble hélice. Particularmente, se ha observado la formación de 5',8-ciclopurinas cuando se han irradiado nucleósidos y nucleótidos en soluciones acuosas.<sup>1,2</sup> Asimismo, se han estudiado propiedades redox y constantes de velocidad de ciclación del radical 2'-desoxiadenosin-5'-ilo, empleando  $\gamma$ -radiólisis y radiólisis de pulsos, y se han aislado, entre los productos más importantes, R y S 5',8-ciclo-2'-desoxiadenosina.<sup>3</sup>

En nuestro caso, se ha realizado la fotólisis, a 254 nm, de la 8-bromo-2'-desoxiadenosina (**1**), generándose así el radical en el C8. Dicho radical, mediante una transferencia de hidrógeno intramolecular, daría origen al radical C5' (**2**), que posteriormente originaría los productos ciclados (**3**, **4**, **5**) y el aldehído (**6**), entre otros. (Figura 1).



**Figura 1:** Esquema de la fotólisis de la 8-bromo-2'-desoxiadenosina con los productos principales observados.

La proporción de estos productos varía en función de las condiciones empleadas en la reacción. En general, se observa que en acetonitrilo se favorece la formación de los productos **3** y **4**. El efecto del pH se observa fundamentalmente en el producto **6**. Por último, mediante el agregado de halógenos se ha podido estudiar el efecto causado por especies reductoras y oxidantes, principalmente en la formación de los productos **3** y **5**.

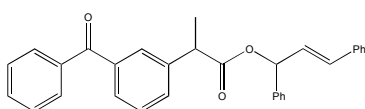
1. Dizdaroglu, M.; Jaruga, P.; Rodriguez, H. *Free Radical Biol. Med.* **2001**, *30*, 774-784.
2. Jaruga, P.; Birincioglu, M.; Rodriguez, H.; Dizdaroglu, M. *Biochemistry*, **2002**, *41*, 3703-3711.
3. Chatgililoglu, C.; Guerra, M.; Mulazzani, Q. *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, *125*, 3839-3848.

## ESTUDIOS FOTOQUÍMICOS Y FOTOFÍSICOS DE BICROMÓFOROS DIASTEREOMÉRICOS KETOPROFENO/ESTIRENO Y NAPROXENO/ESTIRENO

**L. Vayá, M. C. Jiménez, M. A. Miranda y R. Tormos**

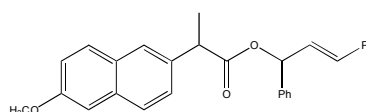
*Departamento de Química-Instituto de Tecnología Química UPV-CSIC, Universidad Politécnica de Valencia, Camino de Vera s/n, Apdo 22012, 46071 Valencia, España*

Se han llevado a cabo estudios fotoquímicos y fotofísicos de los compuestos bicromofóricos 1a,b y 2a,b.



1a: S,S

1b: S,R



2a: S,S

2b: S,R

La síntesis de los compuestos anteriores se ha realizado por esterificación del S-ketoprofeno con (+)-(R,E) y (-)-(S,E)-1,3-difenilprop-2-en-1-ol, y del S y R-naproxeno con (-)-(S,E)-1,3-difenilprop-2-en-1-ol<sup>1</sup>.

Únicamente los compuestos 2a,b, derivados del naproxeno, muestran emisión detectable a temperatura ambiente ( $\lambda_{\text{máx}} = 350$  nm). Los rendimientos cuánticos y los tiempos de vida de fluorescencia ( $\phi_{\text{F}2\text{a}} = 0.34$ ;  $\phi_{\text{F}2\text{b}} = 0.29$ ;  $\tau_{\text{F}2\text{a}} = 7.6$  ns;  $\tau_{\text{F}2\text{b}} = 11.3$  ns) fueron diferentes de los del cromóforo aislado<sup>2</sup>. La desactivación por transferencia intramolecular de energía singlete-singlete fue más eficaz para el isómero S,S (2a).

Fotólisis de destello láser a 355 nm (1a,b) ó 308 nm (2a,b) dio lugar a los correspondientes tripletes, que se caracterizaron por sus espectros transitorios con bandas a  $\lambda_{\text{máx}} = 490$  nm (benzofenona) y 430 nm (naftaleno), respectivamente. No se observaron diferencias significativas entre los tiempos de vida de los diastereómeros ( $\tau_{\text{T}1\text{a,b}} = 1.8$   $\mu\text{s}$ ;  $\tau_{\text{T}2\text{a,b}} = 0.4$   $\mu\text{s}$ ).

La irradiación de 1a,b y 2a,b en estado estacionario (a  $\lambda = 350$  y 300 nm respectivamente) condujo únicamente a los productos de isomerización trans/cis, procedente del estado excitado triplete del estireno. Sólo se observan diferencias significativas entre los diastereómeros 2a y 2b.

En resumen, en los derivados del ketoprofeno el proceso intramolecular clave es transferencia de energía singlete-triplete, mientras que en los derivados del naproxeno se da, además, la transferencia de energía singlete-singlete, que manifiesta ser estereoselectiva.

1. Gregory H. P. Roos and A. Richard Donovan, *Tetrahedron Asymmetry*, **1999**, 991-1000.

2. F. Boscá, N. Cánudas, M. L. Marín and M. A. Miranda, *Photochem. Photobiol.*, **2000**, 71, 173.

## TRATAMIENTO DE AGUAS RESIDUALES TEXTILES MEDIANTE FOTOCATÁLISIS SOLAR: EXPERIMENTOS EN PLANTA PILOTO

**Ana M. Amat,<sup>a</sup> Antonio Arques,<sup>a</sup> Miguel A. Miranda,<sup>b</sup> Jaime Pey,<sup>a</sup> Sergio Seguí<sup>a</sup> y Rosa F. Vercher<sup>a</sup>**

<sup>a</sup>Departamento de Ingeniería Textil y Papelera, E. P. S. de Alcoy, Universidad Politécnica de Valencia. Paseo Viaducto, 1, E-03803, Alcoy, España. [aamat@txp.upv.es](mailto:aamat@txp.upv.es)

<sup>b</sup>Departamento de Química e Instituto de Tecnología Química UPV-CSIC, Universidad Politécnica de Valencia. E-46071 Valencia, España. [mmiranda@qim.upv.es](mailto:mmiranda@qim.upv.es)

La industria textil consume en sus actividades un elevado volumen de agua. Tanto por razones económicas como ecológicas, resulta interesante el tratamiento de esta agua para su posterior reutilización o con el fin de reducir su carga contaminante en caso de ser vertidas. Entre los contaminantes presentes se encuentran tanto los tensioactivos como los colorantes, siendo en ambos casos difíciles de tratar por medios convencionales.

Uno de los métodos de tratamiento de aguas residuales industriales que han mostrado resultados más prometedores es la fotocatálisis solar. Este método consiste en la oxidación de los contaminantes con la ayuda de un catalizador, empleando luz solar como fuente de energía. Existe un buen número de sustancias que pueden ser utilizadas como fotocatalizadores, entre las que destacan el dióxido de titanio y las sales de hierro con peróxido de hidrógeno (reactivo de Fenton), por ser las más empleadas.

Tanto el reactivo de Fenton como el  $\text{TiO}_2$  son empleados para tratar tensioactivos comerciales y colorantes. Para ello se utiliza una planta de detoxificación solar (Fig 1), capaz de tratar hasta 25 litros de agua.

En lo que respecta a la degradación de tensioactivos, la reacción sigue una cinética de primer orden tanto cuando se usa el  $\text{TiO}_2$  como el reactivo de Fenton, y en ambos casos la constante de velocidad depende fuertemente de la concentración inicial de contaminante.

En cualquier caso, el reactivo de Fenton ha demostrado ser más efectivo que el  $\text{TiO}_2$



**Fig. 1.** Planta piloto de detoxificación solar

**Tabla 1.** Constantes cinéticas ( $\text{W}^{-1}\text{h}^{-1}$ ) obtenidas en la fotodegradación de un tensioactivo comercial (DBS) en planta piloto, empleando diferentes catalizadores

Conc (ppm)	20	80	150	200	350
$\text{TiO}_2$	0.0139	0.0052	0.0042	0.0038	0.0028
Fenton	0.0336	0.0273	0.0127	0.0094	0.0037

Los experimentos realizados con colorantes (ácido rosólico y fuchsina) indican que se alcanza tanto la decoloración total de las aguas, como la completa eliminación de la molécula. También en este caso, el reactivo de Fenton ha resultado ser el método más efectivo.

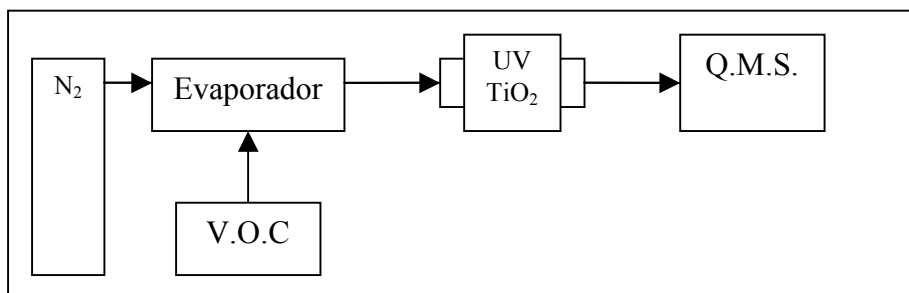
*Agradecimientos.* Los autores quieren agradecer a la Universidad Politécnica de Valencia por financiar este trabajo. Sergio Seguí agradece a la fundación José y Ana Royo su apoyo económico.

## CONSTRUCCIÓN DE UN REACTOR FOTOCATALÍTICO PARA LA DESCONTAMINACIÓN DE EFLUENTES GASEOSOS DE MODO CONTINUO

**Miquel Costa, Santi Nonell y Carles Colominas\***

*Grup d'Enginyeria Molecular, Institut Químic de Sarrià, Universitat Ramon Llull, Via Augusta 390, 08017 Barcelona, España. carles.colominas@iqs.edu*

La destrucción fotocatalítica de compuestos orgánicos volátiles (V.O.C.) no biodegradables así como la desinfección mediante la utilización de  $\text{TiO}_2$  combinado con luz UV es un proceso ampliamente estudiado<sup>1</sup>. Durante los últimos años se han obtenido resultados muy interesantes como alternativa a los métodos convencionales de descontaminación de efluentes gaseosos. Una de las problemáticas más usuales, es conseguir un buen contacto entre la fase gas y catalizador dado que usualmente éste, se encuentra en forma de polvo muy fino. Una de las soluciones usadas para solventar esta problemática es fijar el  $\text{TiO}_2$  en un soporte inerte. En este trabajo se ha utilizado dicha estrategia realizando el diseño y la construcción de un reactor fotocatalítico para la descontaminación de efluentes gaseosos de modo continuo, fijando el  $\text{TiO}_2$  sobre un soporte inerte mediante el método de Sol-Gel. Se ha probado la actividad de un primer prototipo utilizando un circuito (Fig. 1) en el que se ha monitorizado la disminución de la concentración de contaminante en función del tiempo mediante espectrometría de masas.



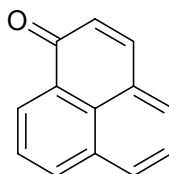
**Fig. 1.** Diagrama del circuito de prueba.

1. Ulrike Diebold. *Surface science reports*. 2003, 48, 53-229.

C-100

**CARACTERIZACIÓN FOTOFÍSICA DE LA INTERACCIÓN DE LA FENALENONA CON ADN Y ÁCIDOS NUCLEICOS****Cristina Flors, Víctor Martínez-Junza y Santi Nonell***Grup d'Enginyeria Molecular, Institut Químic de Sarrià, Universitat Ramon Llull, Via Augusta 390, 08017 Barcelona, España. nonel@iqs.url.es*

Además de ser uno de los sensibilizadores de oxígeno singlete más eficientes que se conoce, la fenalenona (PN) es un contaminante atmosférico proveniente de la quema de combustibles fósiles. Se cree que es responsable de la fototoxicidad de los crudos hacia algunas microalgas<sup>1</sup>, y se ha demostrado también que es mutagénica y carcinogénica en ciertas condiciones<sup>2</sup>. Por otra parte, se han aislado de plantas varios metabolitos secundarios con el esqueleto de PN, cuya actividad fotodinámica ha sido demostrada<sup>3</sup>. Utilizando técnicas de espectroscopía en estado estacionario y resueltas en el tiempo se ha estudiado la interacción de la PN con ADN y con modelos de guanina, para así documentar la base molecular de la actividad fotobiológica de los productos basados en este cromóforo. Los experimentos de absorción y emisión en estado estacionario y la fotólisis de destello demuestran que la PN se une al ADN en estado fundamental, aunque débilmente, y que esta unión se mantiene en estado excitado. El rendimiento cuántico de formación de oxígeno singlete,  $\Phi_{\Delta}$ , disminuye debido a esta interacción. Se ha observado la desactivación del triplete de la PN mediante un mecanismo de transferencia de carga por parte compuestos modelo de tipo guanina, pero no por parte de las cadenas de ADN. Aunque  $\Phi_{\Delta}$  de la PN libre es casi la unidad en agua, se ha detectado su radical neutro en ausencia de oxígeno, lo que añade complejidad a la interacción. La fotorreactividad de la PN hacia las bases de ADN se discutirá en función de los mecanismos en competencia.



Fenalenona

*Agradecimientos:* Este trabajo ha sido financiado por el MCyT (SAF 2002-04034-C0202). C.F. agradece al DURSI la concesión de una beca predoctoral.

1. K. Winters, J.C. Batterton, C. Van Baalen. *Environ. Sci. Technol.*, **1977**, *11*, 270.
2. J-S Wang and W.F. Busby Jr. *Fundam. Appl. Toxicol.*, **1996**, *33*, 212.
3. J.M. Kornfeld and J.M. Edwards. *Biochim. Biophys. Acta*, **1972**, *286*, 88.

## CARACTERIZACIÓN FOTOFÍSICA DE LA OXOGLAUCINA

Chantal Prat,<sup>a</sup> Cristina Flors,<sup>a</sup> Rafael Suau<sup>b</sup> y Santi Nonell<sup>a</sup><sup>a</sup>Grup d'Enginyeria Molecular, Institut Químic de Sarrià, Universitat Ramon Llull, Via Augusta 390, 08017 Barcelona, España. s.nonell@iqs.edu<sup>b</sup>Departamento de Química Orgánica. Universidad de Málaga. E 29071-Málaga, España

Oxoglaucaína es un alcaloide minoritario con esqueleto aporfínico que se ha aislado de *Papaveraceas* y *Menispermaceas*, siendo invariablemente su forma reducida, glaucina, uno de los alcaloides mayoritarios en la planta. La oxidación enzimática o química de glaucina a oxoglaucaína, hacen pensar que estas formas oxidadas pueden jugar un papel de fitoalexinas postinfeccionales. Uno de los mecanismos de defensa que han sido propuestos para los aporfínoides altamente oxidados y la presencia de un núcleo de azafenalenona en su estructura sugiere la capacidad para fotosensibilizar oxígeno singlete, ya que la fenalenona es uno de los sensibilizadores de oxígeno singlete más eficientes que se conoce. Mediante espectroscopía en estado estacionario y resuelta en el tiempo se ha caracterizado fotofísicamente la OG en un amplio espectro de disolventes. Su rendimiento cuántico de formación de oxígeno singlete es igual a la unidad en tolueno pero disminuye con la polaridad del disolvente, indicando una posible inversión de niveles. También se ve afectado por la proticidad del medio, lo que revela una interacción específica entre el disolvente y la OG que aumenta la eficiencia de los procesos de desactivación no radiantes.

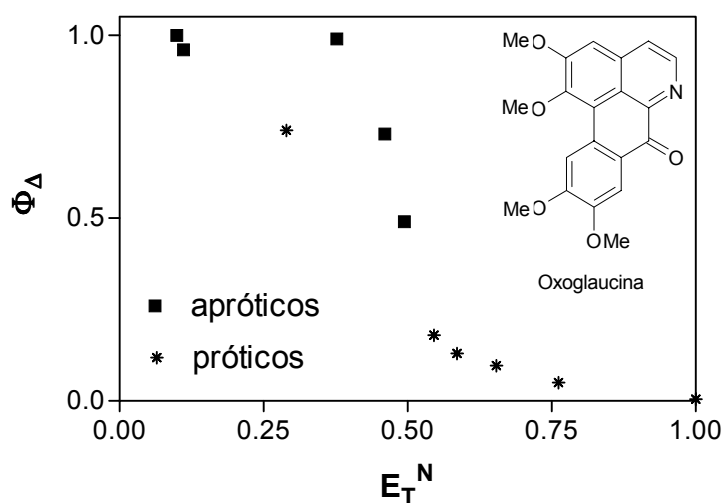


Fig1. Rendimiento cuántico de oxígeno singlete vs polaridad del disolvente

*Agradecimientos:* Este trabajo ha sido financiado por el MCyT (SAF 2002-04034-C02-02). C.F. agradece al DURSI la concesión de una beca predoctoral.

## AZAPORFICENOS: NUEVOS FOTOSENSIBILIZADORES CON UNA MEJOR ABSORCIÓN EN EL IR CERCANO

Noemí Rubio, Santi Nonell, David Sánchez-García, Óscar Rey, José Ignacio Borrell, Jordi Teixidó, Salvador Borrós y Carles Colominas

Grup d'Enginyeria Molecular, Institut Químic de Sarrià, Via Augusta 390, 08017 Barcelona, España

La necesidad de nuevos fotosensibilizadores para Terapia Fotodinámica que presenten una intensa absorción en el rango 700-800nm, en el que la piel es más transparente, ha estimulado la búsqueda de nuevos compuestos que satisfagan este objetivo.

El uso de técnicas de química computacional permitió a nuestro grupo identificar el compuesto 2,7,12,17-tetra(*p*-butilfenil)-3,6,13,16-tetraazaporficeno<sup>1</sup> como un candidato potencialmente interesante, prediciendo un desplazamiento batocrómico de 80nm respecto al 2,7,12,17-tetrafenilporficeno<sup>2</sup>. La síntesis de este compuesto tuvo lugar de manera satisfactoria<sup>1</sup> y pudo confirmarse el desplazamiento batocrómico anteriormente predicho. Efectivamente, este compuesto presenta diferentes bandas de absorción en la zona del rojo, donde la más lejana esta presente a 760nm con una  $\epsilon = 2.04 \cdot 10^4 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ . La banda de fluorescencia muestra su máximo a 777nm y esta fluorescencia tiene lugar con un rendimiento cuántico de 0.03. El estado singlete muestra un tiempo de vida de 0.5ns. La formación de un estado triplete con un largo tiempo de vida ( $\tau_T = 40\mu\text{s}$  en tolueno saturado de argón) permite la formación de la especie reactiva oxígeno singlete, aunque con un bajo rendimiento cuántico ( $\Phi_\Delta=0.013$ ).

Actualmente, nuestro trabajo está enfocado en la mejora de las propiedades de estos compuestos que podrían contribuir de manera importante en el campo de la Terapia Fotodinámica.

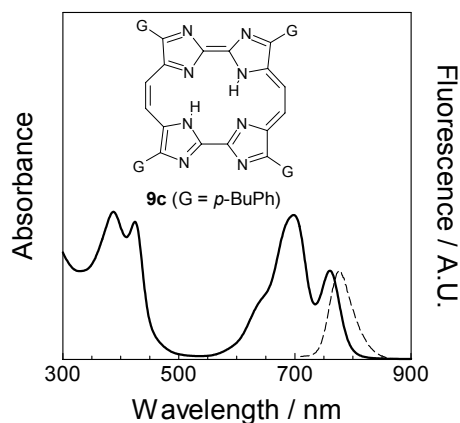


Fig. 1. Espectro de absorción (-) y de fluorescencia (---) del compuesto 2,7,12,17-(tetra-*p*-butilfenil)-3,6,13,16-tetraazaporficeno.

1. S.Nonell, J.I.Borrell, S.Borrós, C.Colominas, O.Rey, N.Rubio, D.Sánchez-García, J.Teixidó. *Eur.J. Org. Chem* **2003**, in press.

2. S. Nonell, N.Bou, J.I.Borrell, J.Teixidó, A.Villanueva, A.Juarranz, M.Cañete. *Tetrahedron Lett.* **1995**, *36*, 3405.

## FORMATION OF TRANS POLYUNSATURATED FATTY ACIDS: THE PHOTOCHEMICAL APPROACH

**A. Samadi,\* C. Ferreri, and C. Chatgialoglu**

*ISOF, Consiglio Nazionale delle Ricerche, Bologna, Italy. samadi@isof.cnr.it - Fax:39-051-639-8349*

Polyunsaturated fatty acids (PUFA) are important components of cell membrane phospholipids and precursors of eicosenoids. Important biological roles have been discovered, such as the regulation of transcriptional factors involved in the gene expression coding for transporters, binding proteins and other factors, related in their turn to lipogenesis, thermogenesis and cell differentiation [1,2]. In Nature, the unsaturated bonds of these lipids have rigorously the cis geometry, and a growing concern in biochemistry and nutrition dealt with the lipid cis/trans isomerism and trans fatty acid recognition. In the last decade, some deleterious effects of trans fatty acids on health have been evidenced, with impairment of enzymatic and physiological function [3]. Up to now, the only available trans lipids derive from partial hydrogenation or other chemical manipulation of fats, and are a complex mixture of cis/trans unsaturated structures with shifted and unshifted double bonds. Specific biochemical and pharmacological studies are still lacking and a source of "geometrically pure" trans lipids is clearly needed. Cis/trans isomerization of double bonds occurs by thermal and radiolitycal generation of thiyl radicals and the formation of trans lipids has been recently described, which keep the methylene-interrupted unsaturated skeleto [4,5]. In this communication, we wish to report the extension to the photochemical approach and its flexibility for the trasformation of a variety of lipid substrates, such as fatty acids, glycerides and phospholipids. Thiyl radicals were generated photolytically by a variety of methods. Time courses of the reaction under different conditions have been followed either by IR and GC, which allowed the total trans isomer content and the percentage of each trans isomers produced to be determined. The yield of the isomerization process under different conditions was always quantitative. Chromatographic separations and characterization of trans isomers by  $^{13}\text{C}$  and  $^1\text{H}$  NMR spectroscopy are in progress in order to build a trans lipid library for further biological, medical, analytical and biotechnological applications.

1. Biochemistry of Lipids, Lipoproteins and Membranes, Vance, D. E.; Vance, J. E., Eds., Elsevier, Amsterdam, 2002.
2. Jump, D. B. ; Clarke, S. D. Regulation of gene expression by dietary fat. *Annu. Rev. Nutr.* **19**, **1999**, 63-90.
3. Ackman, R. G.; Mag, T. K. In *Trans Fatty Acids in Human Nutrition*; Sébédio J. L.; Christie, W.W., Eds.; The Oily Press: Dundee, Scotland, 1998; pp. 35-58.
4. Chatgialoglu, C.; Ferreri, C.; Ballestri, M.; Mulazzani, Q. G.; Landi, L. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 4593.
5. Ferreri, C.; Costantino, C.; Perrotta, L.; Landi, L.; Mulazzani, Q. G.; Chatgialoglu, C. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 4459.



## ÍNDICE DE AUTORES

<b>Apellidos</b> <i>Apellido</i>	<b>Nombre</b> <i>Nome</i>	<b>Comunicación</b> <i>Comunicação</i>	<b>Página</b> <i>Página</i>
Abad	Sergio	<b>C-79</b>	113
Abalde	M <sup>a</sup> Teresa	<b>C-1</b>	35
Abrusci	C.	<b>C-7</b>	41
Acuña	A. Ulises	<b>C-33</b>	67
Afonso	Carlos A. M.	<b>C-19</b>	53
Agarrabeitia	Antonia R.	<b>O-10</b> <b>C-29</b>	26 63
Alarcón Padilla	Diego	<b>C-24</b>	58
Alcázar C.	Fernando del	<b>C-56</b>	90
Alonso	Ricardo	<b>C-72</b>	106
Al-Soufi	Wajih	<b>C-71</b>	105
Álvarez	M.	<b>O-7</b>	23
Álvarez-Pez	José M.	<b>C-37</b> <b>C-38</b> <b>C-40</b> <b>C-41</b>	71 72 74 75
Álvaro	Mercedes	<b>O-2</b>	18
Alves	Sérgio	<b>C-82</b>	116
Amat	Ana M.	<b>C-98</b>	132
Amat-Guerri	Francisco	<b>O-7</b> <b>C-60</b>	23 94
Andrés	José Luis	<b>C-33</b>	67
Andreu	Inmaculada	<b>C-94</b>	128
Aparicio	Santiago	<b>C-32</b>	66
Araña	Javier	<b>C-45</b>	79
Arbeloa López	Teresa	<b>C-4</b>	38
Armesto	Diego	<b>O-10</b> <b>C-29</b>	26 63
Arques	Antonio	<b>C-98</b>	132
Arranz	Rocío	<b>C-25</b>	59
Augusto	Inês C. P.	<b>C-77</b>	111
Averbeck	D.	<b>C-2</b>	36
Averbeck	S.	<b>C-2</b>	36
Ayllón	J. A.	<b>C-86</b>	120
Azenha	M. Emília	<b>C-61</b>	95
Azenha	M. E. D. G.	<b>C-65</b>	99
Bakkali	F.	<b>C-2</b>	36
Balduzzi	Úrsula	<b>O-8</b>	24
Balón	M.	<b>C-53</b> <b>C-54</b>	87 88
Balzani	Vincenzo	<b>O-1</b>	17
Bañuelos Prieto	Jorge	<b>C-3</b>	37
Barbosa	Sandrina P.	<b>C-11</b>	45
Barbosa	M. Teresa C.M.	<b>C-78</b>	112
Basosi	Riccardo	<b>C-84</b>	118

<b>Apellidos</b> <i>Apellido</i>	<b>Nombre</b> <i>Nome</i>	<b>Comunicación</b> <i>Comunicação</i>	<b>Página</b> <i>Página</i>
Bastida	Rufina	<b>C-81</b>	115
Becerra	R.	<b>C-10</b>	44
Belmadoui	Noureddine	<b>O-12</b>	28
Benito	Elena	<b>C-32</b>	66
Berberan-Santos	Mário N.	<b>PL-9</b>	11
		<b>C-11</b>	45
		<b>C-20</b>	54
Blanco Gálvez	Julián	<b>C-24</b>	58
Blázquez	Alfonso	<b>C-26</b>	60
Boens	N.	<b>C-41</b>	75
Bondock	Samir	<b>PL-8</b>	10
Borges dos Santos	Rui M.	<b>C-66</b>	100
		<b>C-67</b>	101
Borrell	José Ignacio	<b>C-28</b>	62
		<b>C-102</b>	136
Borrós	Salvador	<b>C-102</b>	136
Boscá	Francisco	<b>O-5</b>	21
		<b>C-79</b>	113
		<b>C-87</b>	121
		<b>C-93</b>	127
		<b>C-94</b>	128
Bosch	Paula	<b>C-6</b>	40
		<b>C-7</b>	41
Bourdelande	José Luis	<b>O-8</b>	24
Branco	T. J. F.	<b>C-15</b>	49
Braslavsky	Silvia E.	<b>C-23</b>	57
Bueno	C.	<b>C-52</b>	86
Burrows	Hugh D.	<b>C-61</b>	95
		<b>C-63</b>	97
		<b>C-64</b>	98
		<b>C-65</b>	99
		<b>C-74</b>	108
Busi	Elena	<b>C-84</b>	118
Cabeza	M <sup>a</sup> Carmen	<b>C-42</b>	76
Campos	Pedro J.	<b>O-6</b>	22
		<b>C-43</b>	77
		<b>C-44</b>	78
Cañete	Magdalena	<b>C-25</b>	59
		<b>C-26</b>	60
		<b>C-27</b>	61
		<b>C-28</b>	62
Canle L.	M.	<b>C-65</b>	99
Cannady	J.P.	<b>C-10</b>	44
Carbonell	Esther	<b>O-2</b>	18
Carmona	C.	<b>C-53</b>	87
		<b>C-54</b>	88
Caro	Miriam	<b>C-44</b>	78
Carranza	M.A.	<b>C-35</b>	69

<b>Apellidos</b> <i>Apelido</i>	<b>Nombre</b> <i>Nome</i>	<b>Comunicación</b> <i>Comunicação</i>	<b>Página</b> <i>Página</i>
Carvalho	Rui de	<b>C-61</b>	95
Carvalho	Luis M.	<b>C-74</b>	108
		<b>C-75</b>	109
Castanheira	Elisabete M. S.	<b>C-77</b>	111
		<b>C-78</b>	112
Castaño	Obis	<b>O-4</b>	20
		<b>C-33</b>	67
		<b>C-34</b>	68
Castillejo	Marta	<b>C-8</b>	42
Catalán	Javier	<b>O-3</b>	19
Catalina	F.	<b>C-7</b>	41
Chatgilialoglu	C.	<b>C-96</b>	130
		<b>C-103</b>	137
Climent	Maria J.	<b>O-12</b>	28
Climent	Teresa	<b>C-92</b>	126
Coelho	Paulo J.	<b>C-74</b>	108
		<b>C-75</b>	109
Coimbra	R.	<b>C-65</b>	99
Collado	Daniel	<b>O-11</b>	27
		<b>C-47</b>	81
Colominas	Carles	<b>C-99</b>	133
		<b>C-102</b>	136
Conde	Alberto	<b>C-1</b>	35
Corrales	Teresa	<b>C-6</b>	40
		<b>C-7</b>	41
Correia	Catarina F.	<b>C-66</b>	100
Costa	Sílvia M. B.	<b>C-21</b>	55
Costa	Miquel	<b>C-99</b>	133
Costa Corbelle	Carlos	<b>C-69</b>	103
Costela	Ángel	<b>O-7</b>	23
		<b>C-5</b>	39
Coutinho	Ana	<b>C-13</b>	47
Coutinho	Paulo J. G.	<b>C-77</b>	111
		<b>C-78</b>	112
Cristóbal	Javier	<b>C-25</b>	59
		<b>C-27</b>	61
		<b>C-28</b>	62
Crovetto	Luis	<b>C-37</b>	71
		<b>C-38</b>	72
		<b>C-40</b>	74
		<b>C-41</b>	75
Cruces	Manuel J.	<b>C-1</b>	35
Cygon	Peter	<b>PL-8</b>	10
Da Silva	José P.	<b>O-13</b>	29
		<b>C-14</b>	48
		<b>C-15</b>	49
		<b>C-16</b>	50
Dalla Via	L.	<b>C-73</b>	107

<b>Apellidos</b> <i>Apelido</i>	<b>Nombre</b> <i>Nome</i>	<b>Comunicación</b> <i>Comunicação</i>	<b>Página</b> <i>Página</i>
Del Amo	A.	<b>C-7</b>	41
del Valle	Carmen	<b>C-39</b>	73
Delgado	J.	<b>C-95</b>	129
Dobryakov	A. L.	<b>PL-1</b>	3
Domènech	Xavier	<b>C-85</b>	119
		<b>C-86</b>	120
Domingo	Luis R.	<b>C-79</b>	113
Doña Rodríguez	José M.	<b>C-45</b>	79
Douhal	A.	<b>O-14</b>	30
		<b>C-35</b>	69
		<b>C-36</b>	70
Durantini	Edgardo	<b>C-26</b>	60
El Boulifi	Noureddin	<b>C-29</b>	63
Encinas	M.V.	<b>O-15</b>	31
		<b>C-51</b>	85
		<b>C-52</b>	86
Encinas	Susana	<b>O-12</b>	28
		<b>C-96</b>	130
Ernsting	N. P.	<b>PL-1</b>	3
Espinós	A.	<b>C-95</b>	129
Esquembre	Rocío	<b>C-59</b>	93
Esteves da Silva	Joaquim C. G.	<b>C-80</b>	114
Faria	Joaquim Luís	<b>O-9</b>	25
Farinha	J. P. S.	<b>C-18</b>	52
		<b>C-19</b>	53
Feal	Carlos	<b>C-1</b>	35
Fedorov	Aleksandre	<b>C-11</b>	45
Fedorov	Alexander	<b>C-13</b>	47
Fernandes	Fábio	<b>C-12</b>	46
Fernandes	Mariana	<b>C-63</b>	97
Fernández	Virginia	<b>C-25</b>	59
Fernández	M. I.	<b>C-65</b>	99
Fernández	Marta	<b>C-72</b>	106
Fernández B.	Ernesto	<b>C-55</b>	89
		<b>C-56</b>	90
Fernández-Ramos	Antonio	<b>C-68</b>	102
Ferreira Machado	Isabel	<b>O-13</b>	29
		<b>C-17</b>	51
Ferreri	C.	<b>C-103</b>	137
Ferrit	Mónica	<b>C-39</b>	73
Flórez	Ángeles	<b>C-1</b>	35
Flors	Cristina	<b>C-100</b>	134
		<b>C-101</b>	135
Fontes	Rui	<b>C-80</b>	114
Formosinho	S. J.	<b>C-61</b>	95
		<b>C-64</b>	98
Fraga	Hugo D. C.	<b>C-80</b>	114
Franch	M. I.	<b>C-86</b>	120

<b>Apellidos</b> <i>Apelido</i>	<b>Nombre</b> <i>Nome</i>	<b>Comunicación</b> <i>Comunicação</i>	<b>Página</b> <i>Página</i>
Frutos	Luis Manuel	<b>O-4</b>	20
		<b>C-33</b>	67
		<b>C-34</b>	68
Fusi	Stefania	<b>C-84</b>	118
Galaz	Sergio	<b>C-26</b>	60
		<b>C-27</b>	61
		<b>C-25</b>	59
Galian	Raquel E.	<b>O-5</b>	21
		<b>C-88</b>	122
Gámez	Angelo	<b>C-25</b>	59
		<b>C-27</b>	61
García	Hermenegildo	<b>O-2</b>	18
		<b>O-6</b>	22
		<b>C-5</b>	39
García	Olga	<b>C-5</b>	39
García	Norman A.	<b>C-60</b>	94
García-Doval	Ignacio	<b>C-1</b>	35
García-España	Enrique	<b>C-82</b>	116
García-Fresnadillo	David	<b>C-30</b>	64
		<b>C-31</b>	65
García-Hortal	J. Antonio	<b>C-85</b>	119
García Lema	Iria	<b>C-70</b>	104
García-Montaño	Julia	<b>C-85</b>	119
García-Moreno	Inmaculada	<b>O-7</b>	23
		<b>C-5</b>	39
García-Segura	Rafael	<b>C-48</b>	82
Garriga i Cabo	Cristina.	<b>C-45</b>	79
		<b>C-46</b>	80
		<b>C-28</b>	62
Gavaldá	Anna	<b>C-8</b>	42
Georgiou	Savas	<b>C-8</b>	42
Gernjak	Wolfgang	<b>C-24</b>	58
Gia	O.	<b>C-73</b>	107
Gil	Alvaro	<b>C-22</b>	56
Gomes da Silva	Cláudia	<b>O-9</b>	25
Gómez	C.	<b>O-7</b>	23
Gómez	Manuel	<b>C-72</b>	106
González-Béjar	María	<b>C-89</b>	123
González Díaz	Oscar	<b>C-46</b>	80
González-Luque	Remedios	<b>C-92</b>	126
González S.	Patricio	<b>C-55</b>	89
Griesbeck	Axel G.	<b>PL-8</b>	10
Gutiérrez	M <sup>a</sup> Pilar	<b>C-42</b>	76
Hemminga	Marcus	<b>C-12</b>	46
Henriquez	Carola	<b>C-50</b>	84
Herance	Raúl	<b>O-8</b>	24
Herrera Melián	José	<b>C-46</b>	80
Idaomar	M.	<b>C-2</b>	36
Jadraque Jiménez	María	<b>C-9</b>	43
Jiménez	L. B.	<b>C-96</b>	130

<b>Apellidos</b> <i>Apelido</i>	<b>Nombre</b> <i>Nome</i>	<b>Comunicación</b> <i>Comunicação</i>	<b>Página</b> <i>Página</i>
Jiménez	M. C.	<b>C-97</b>	131
Jiménez Hernández	M. Emilia	<b>C-31</b>	65
Juarranz	Ángeles	<b>C-25</b>	59
		<b>C-26</b>	60
		<b>C-27</b>	61
		<b>C-28</b>	62
Kempe	Maria	<b>C-32</b>	66
Khmelinskii	Igor V.	<b>C-76</b>	110
Koehorst	Rob	<b>C-12</b>	46
Kovalenko	S. A.	<b>PL-1</b>	3
Lahoz	Agustín	<b>C-87</b>	121
Laia	César A. T.	<b>C-21</b>	55
Leo	E. A.	<b>C-95</b>	129
Leray	Isabelle	<b>PL-7</b>	9
Lhiaubet-Vallet	Virginie	<b>C-93</b>	127
Lima	João Carlos	<b>C-82</b>	116
Liras	M.	<b>O-7</b>	23
Lissi	Eduardo	<b>C-50</b>	84
Llobet	Marta	<b>C-57</b>	91
Lodeiro	Carlos	<b>C-81</b>	115
		<b>C-83</b>	117
López	María	<b>C-39</b>	73
López Arbeloa	Fernando	<b>C-3</b>	37
		<b>C-4</b>	38
López Arbeloa	Iñigo	<b>C-3</b>	37
López-Sola	Susana	<b>C-44</b>	78
Loura	Luís M. S.	<b>C-12</b>	46
Luque	Rocío	<b>C-39</b>	73
Maçanita	António L.	<b>PL-5</b>	7
		<b>C-41</b>	75
Malato Rodríguez	S.	<b>C-24</b>	58
Maldonado Rubio	M. I.	<b>C-24</b>	58
Mallavia	Ricardo	<b>C-57</b>	91
		<b>C-58</b>	92
		<b>C-59</b>	93
Marciani-Magno	S.	<b>C-73</b>	107
Marquet	Jordi	<b>PL-12</b>	14
		<b>O-8</b>	24
Martín Muñoz	Margarita	<b>PL-6</b>	8
		<b>C-9</b>	43
Martínez	Fernando	<b>C-39</b>	73
Martínez	Juan José	<b>C-72</b>	106
Martínez	M <sup>a</sup> Isabel	<b>C-42</b>	76
Martínez	Pedro J.	<b>C-42</b>	76
Martínez-Junza	Victor	<b>C-23</b>	57
		<b>C-100</b>	134
Martín-Fontecha	Mar	<b>O-10</b>	26
Martín-González	A.	<b>C-7</b>	41

<b>Apellidos</b> <i>Apelido</i>	<b>Nombre</b> <i>Nome</i>	<b>Comunicación</b> <i>Comunicação</i>	<b>Página</b> <i>Página</i>
Martínez Martínez	Virginia	<b>C-4</b>	38
Martínez-Núñez	Emilio	<b>C-68</b>	102
Martinho	José M. G.	<b>C-11</b>	45
		<b>C-18</b>	52
		<b>C-19</b>	53
		<b>C-20</b>	54
Martinho Simões	José A.	<b>C-66</b>	100
		<b>C-67</b>	101
Mateo	C. Reyes	<b>C-57</b>	91
		<b>C-58</b>	92
		<b>C-59</b>	93
Melo	M. João	<b>C-62</b>	96
		<b>C-83</b>	117
Mendes	Cândido A.G.	<b>C-78</b>	112
Méndez Arriaga	Fabiola	<b>C-31</b>	65
Merchán	Manuela	<b>PL-10</b>	12
		<b>O-4</b>	20
		<b>C-33</b>	67
		<b>C-92</b>	126
Micol	Vicente	<b>C-58</b>	92
Migani	Annapaola	<b>C-84</b>	118
Miguel	Maria da Graça	<b>PL-3</b>	5
Miranda	Miguel Angel	<b>O-5</b>	21
		<b>O-12</b>	28
		<b>C-79</b>	113
		<b>C-87</b>	121
		<b>C-88</b>	122
		<b>C-89</b>	123
		<b>C-93</b>	127
		<b>C-94</b>	128
		<b>C-95</b>	129
		<b>C-96</b>	130
		<b>C-97</b>	131
		<b>C-98</b>	132
Möbius	Dietmar	<b>C-22</b>	56
Molina	José	<b>C-32</b>	66
Moncada	Margarida C.	<b>C-83</b>	117
Monkman	A. P.	<b>C-63</b>	97
Monzó	Salvador	<b>C-90</b>	124
Monzó	I. S.	<b>C-91</b>	125
Morant Miñana	María del Carmen	<b>C-88</b>	122
Moreira	Josino C.	<b>C-16</b>	50
Moreno	Vanessa	<b>C-25</b>	59
		<b>C-27</b>	61
Moreno	Maria José S. M.	<b>C-61</b>	95
Moreno-Bondi	María Cruz	<b>C-32</b>	66
Morera	Isabel M.	<b>C-94</b>	128
Mosquera González	Manuel	<b>C-69</b>	103

<b>Apellidos</b> <i>Apellido</i>	<b>Nombre</b> <i>Nome</i>	<b>Comunicación</b> <i>Comunicação</i>	<b>Página</b> <i>Página</i>
Mosquera González	Manuel	<b>C-70</b>	104
Moura	A. P.	<b>C-62</b>	96
Moura	Sara	<b>C-83</b>	117
Muñoz	M.A.	<b>C-53</b>	87
		<b>C-54</b>	88
Muralha	Vânia S. F.	<b>C-67</b>	101
Navacchia	M. L.	<b>C-96</b>	130
Navaratnam	Suppiah	<b>C-63</b>	97
Navarrete B.	Emma	<b>C-56</b>	90
Nonell	Santi	<b>PL-2</b>	4
		<b>C-28</b>	62
		<b>C-99</b>	133
		<b>C-100</b>	134
		<b>C-101</b>	135
		<b>C-102</b>	136
Novo	Mercedes	<b>C-71</b>	105
Nunes	Rui M. D.	<b>C-61</b>	95
Núñez	Luis	<b>C-85</b>	119
Olba	Amparo	<b>C-90</b>	124
		<b>C-91</b>	125
Oliveira	Anabela S.	<b>O-13</b>	29
		<b>C-14</b>	48
		<b>C-15</b>	49
		<b>C-16</b>	50
		<b>C-17</b>	51
Oliveira	M. Manuel	<b>C-74</b>	108
		<b>C-75</b>	109
Olivucci	Massimo	<b>C-84</b>	118
Orellana	Guillermo	<b>C-30</b>	64
		<b>C-31</b>	65
		<b>C-32</b>	66
Organero	J. Angel	<b>O-14</b>	30
		<b>C-35</b>	69
Orte	Angel	<b>C-37</b>	71
		<b>C-38</b>	72
		<b>C-40</b>	74
		<b>C-41</b>	75
Ortega	María	<b>O-6</b>	22
Ortega	Cristina	<b>C-28</b>	62
Ortiz	Maria J.	<b>O-10</b>	26
		<b>C-29</b>	63
Oujja	Mohamed	<b>C-8</b>	42
Pacheco	María	<b>C-25</b>	59
		<b>C-26</b>	60
		<b>C-27</b>	61
Paddon-Row	Michael N.	<b>C-23</b>	57
Pajares	Adriana M.	<b>C-60</b>	94
Palmeiro	Raúl	<b>O-4</b>	20

<b>Apellidos</b> <i>Apelido</i>	<b>Nombre</b> <i>Nome</i>	<b>Comunicación</b> <i>Comunicação</i>	<b>Página</b> <i>Página</i>
Parola	A. Jorge	<b>PL-11</b>	13
		<b>C-81</b>	115
Pastor	Isabel	<b>C-58</b>	92
		<b>C-59</b>	93
Pepi	Alessandra	<b>C-84</b>	118
Peral	José	<b>C-85</b>	119
		<b>C-86</b>	120
		<b>C-11</b>	45
Pereira	Eduardo N.	<b>C-11</b>	45
Pereira	M. M.	<b>C-65</b>	99
Pérez-Inestrosa	Ezequiel	<b>O-11</b>	27
		<b>C-47</b>	81
		<b>C-49</b>	83
		<b>C-48</b>	82
Pérez Lustres	J. L.	<b>PL-1</b>	3
Pérez Peña	Jesús	<b>C-45</b>	79
Pérez-Prieto	Julia	<b>O-5</b>	21
		<b>C-87</b>	121
		<b>C-88</b>	122
		<b>C-89</b>	123
Pey	Jaime	<b>C-98</b>	132
Piçarra	Susana	<b>C-19</b>	53
Pina	Fernando	<b>O-1</b>	17
		<b>C-82</b>	116
		<b>C-83</b>	117
Pina	J.	<b>C-63</b>	97
Pino	Eduardo	<b>C-50</b>	84
Pischel	Uwe	<b>C-79</b>	113
Ponticelli	Fabio	<b>C-84</b>	118
Prat	Chantal	<b>C-101</b>	135
Prata	José V.	<b>O-13</b>	29
Prieto	Manuel	<b>C-12</b>	46
		<b>C-13</b>	47
		<b>C-73</b>	107
Quezada	E.	<b>C-73</b>	107
Quintero	Bartolomé	<b>C-42</b>	76
Rebollar	Esther	<b>C-8</b>	42
Reija	Belén	<b>C-71</b>	105
Rello	Santiago	<b>C-25</b>	59
		<b>C-26</b>	60
		<b>C-27</b>	61
Relógio	Paula	<b>C-18</b>	52
		<b>C-19</b>	53
Rey	Óscar	<b>C-102</b>	136
Rico	Elena	<b>C-57</b>	91
		<b>C-58</b>	92
		<b>C-69</b>	103
Ríos Rodríguez	M. Carmen	<b>C-70</b>	104
Rivarola	Viviana	<b>C-26</b>	60
Rodríguez	Miguel A.	<b>O-6</b>	22

<b>Apellidos</b> <i>Apellido</i>	<b>Nombre</b> <i>Nome</i>	<b>Comunicación</b> <i>Comunicação</i>	<b>Página</b> <i>Página</i>
Rodríguez	Miguel A.	<b>C-43</b>	77
		<b>C-44</b>	78
Rodríguez Prieto	Flor	<b>C-69</b>	103
		<b>C-70</b>	104
		<b>C-83</b>	117
Roque	Ana	<b>C-1</b>	35
Rosón	Elena	<b>C-102</b>	136
Rubio	Noemí	<b>C-51</b>	85
Rufs	A.M.	<b>C-74</b>	108
		<b>C-75</b>	109
Salvador	Maria A.	<b>C-94</b>	128
		<b>C-103</b>	137
Samadi	Abdelouahid	<b>C-43</b>	77
Sampedro	Diego	<b>C-44</b>	78
		<b>C-84</b>	118
		<b>C-53</b>	87
Sánchez	A.	<b>C-54</b>	88
		<b>C-102</b>	136
Sánchez-García	David	<b>C-55</b>	89
Sánchez P.	Georgina	<b>C-56</b>	90
		<b>C-48</b>	82
Sánchez Sánchez	Cristóbal	<b>O-4</b>	20
Sancho Rey	Unai	<b>C-34</b>	68
		<b>C-22</b>	56
Sández	Isabel	<b>C-73</b>	107
Santana	L.	<b>C-35</b>	69
Sanz	M.	<b>C-93</b>	127
Sarabia	Zaideth	<b>O-7</b>	23
Sastre	Roberto	<b>C-5</b>	39
		<b>C-30</b>	64
Seco-Calvo	Oscar	<b>C-98</b>	132
Seguí	Sergio	<b>PL-4</b>	6
Seidel	Claus A. M.	<b>C-62</b>	96
Seixas de Melo	J.	<b>C-63</b>	97
		<b>PL-1</b>	3
Senyushkina	T. A.	<b>C-68</b>	102
Siebrand	Willem	<b>C-17</b>	51
Sikorski	M.	<b>C-13</b>	47
Silva	Liana	<b>C-20</b>	54
Silva	Teresa C.	<b>C-64</b>	98
Silva	M. I.	<b>C-68</b>	102
Smedarchina	Zorka	<b>C-43</b>	77
Soldevilla	Alberto	<b>C-12</b>	46
Spruijt	Ruud	<b>C-89</b>	123
Stiriba	Salah-Eddine	<b>C-25</b>	59
Stockert	Juan Carlos	<b>C-26</b>	60
		<b>C-27</b>	61
		<b>C-28</b>	62

<b>Apellidos</b> <i>Apellido</i>	<b>Nombre</b> <i>Nome</i>	<b>Comunicación</b> <i>Comunicação</i>	<b>Página</b> <i>Página</i>
Suárez	Arturo	<b>C-22</b>	56
Suau	Rafael	<b>O-11</b>	27
		<b>C-47</b>	81
		<b>C-48</b>	82
		<b>C-49</b>	83
		<b>C-101</b>	135
Talavera	Eva M.	<b>C-37</b>	71
		<b>C-38</b>	72
		<b>C-40</b>	74
		<b>C-41</b>	75
Teixidó	Jordi	<b>C-28</b>	62
		<b>C-102</b>	136
Tello	Erick	<b>C-46</b>	80
Telo	João P.	<b>C-66</b>	100
Tormo	L.	<b>C-35</b>	69
		<b>C-36</b>	70
Tormos	R.	<b>C-95</b>	129
		<b>C-97</b>	131
Torrades	Francesc	<b>C-85</b>	119
Torre	Carlos de la	<b>C-1</b>	35
Torres La Porte	Ricardo	<b>C-9</b>	43
Uriarte	E.	<b>C-73</b>	107
Valdebenito	A.	<b>C-51</b>	85
Valeur	Bernard	<b>PL-7</b>	9
Vayá	I.	<b>C-97</b>	131
Vázquez	Saulo A.	<b>C-68</b>	102
Vercher	Rosa F.	<b>C-98</b>	132
Vicente	Manuel	<b>C-81</b>	115
Vida	Yolanda	<b>C-49</b>	83
Vieira Ferreira	Luís F.	<b>O-13</b>	29
		<b>C-14</b>	48
		<b>C-15</b>	49
		<b>C-16</b>	50
		<b>C-17</b>	51
Vieira Ferreira	Margarida R.	<b>O-13</b>	29
Villanueva	Ángeles	<b>C-25</b>	59
		<b>C-26</b>	60
		<b>C-27</b>	61
		<b>C-28</b>	62
Villavieja	María del Mar	<b>C-6</b>	40
Villegas	L.	<b>O-15</b>	31
Vögtle	Fritz	<b>O-1</b>	17
Walsh	R.	<b>C-10</b>	44
Wetzler	Diana E.	<b>C-30</b>	64
Zabala	Isabel	<b>C-90</b>	124
		<b>C-91</b>	125
Zanirato	Vinicio	<b>C-84</b>	118



## LISTA DE PARTICIPANTES

**Abad Fuentes, Sergio.** Instituto de Tecnología Química, Universidad Politécnica de Valencia, UPV-CSIC, Av. de los Naranjos s/n, E-46022 Valencia, España.  
serabfue@itq.upv.es

**Abranches G. Santos, Maria Augusta.** I.S.E.L., Rua Ramalho Ortigão-47-5º-Esq., 1070-228, Lisboa, Portugal.  
masantos@deq.isel.ipl.pt

**Acuña Fernández, A. Ulises.** Instituto de Química Física "Rocasolano", C.S.I.C., Serrano 119, 28006 Madrid, España.  
roculises@iqfr.csic.es

**Al-Soufi, Wajih.** Departamento de Química Física, Universidade de Santiago de Compostela, Facultade de Ciencias, Campus Universitario s/n, E-27002 Lugo, España.  
alsoufi@lugo.usc.es

**Álvarez Alcalde, Mercedes.** Departamento de Química Física, Universidade de Santiago de Compostela, Facultade de Ciencias, Campus Universitario s/n, E-27002 Lugo, España.  
qfmerce@usc.es.

**Álvarez Chamorro, Marta.** Instituto de Química Física "Rocasolano", C.S.I.C., Serrano 119, 28006 Madrid, España.  
m.alvarez@iqfr.csic.es

**Álvarez Pez, José M<sup>a</sup>.** Departamento de Química Física, Facultad de Farmacia, Universidad de Granada, Campus de Cartuja s/n, 18071 Granada, España.  
jalvarez@ugr.es

**Alvaro Rodríguez, Mercedes.** Instituto de Tecnología Química y Departamento de Química, Universidad Politécnica de Valencia, Avenida de los Naranjos s/n, 46022 Valencia, España.  
malvaro@qim.upv.es

**Alves, Sérgio** REQUIMTE/CQFB, Departamento de Química, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa, 2829-516 Monte da Caparica, Portugal.  
spca@dq.fct.unl.pt

**Amat Payá, Ana M.** Departamento de Ingeniería Textil y Papelera, E. P. S. de Alcoy, Universidad Politécnica de Valencia. Paseo Viaducto 1, E-03803 Alcoy, España.  
aamat@txp.upv.es

**Antelo Queijo, Alvaro.** Departamento de Química Física, Facultade de Química, Universidade de Santiago de Compostela, E-15782 Santiago de Compostela, España.  
qfalvaro@usc.es

**Araña Mesa, Javier.** Grupo de Fotocatálisis y Electroquímica Aplicada al Medio-Ambiente, Universidad de Las Palmas de Gran Canaria, 35017 Las Palmas de Gran Canaria, España.

jaranaesp@hotmail.com

**Armesto, Diego.** Departamento de Química Orgánica I, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Complutense de Madrid, 28040 Madrid, España.

darmesto@quim.ucm.es

**Asensio Montaner, Xavier.** Universitat Autònoma de Barcelona, 08193 Bellaterra (Cerdanyola del Vallès), Barcelona, España.

xavier@klingon.uab.es

**Bakkali, Fadil.** Université Abdelmalek Essaâdi, Faculté des Sciences, Laboratoire de BCM, 93002 Tétouan, Maroc.

bfadil2003@hotmail.com

**Balduzzi Baruzzi, Úrsula.** Química Orgànica, Departament de Química. Universitat Autònoma de Barcelona, E-08193 Cerdanyola del Vallès, Barcelona, España.

ursula.balduzzi@uab.es

**Balón Almeida, Manuel.** Departamento de Química Física, Facultad de Farmacia, Universidad de Sevilla, 41012 Sevilla, España.

balon@us.es

**Bañuelos Prieto, Jorge.** Departamento de Química Física, Universidad del País Vasco-EHU, Apartado 644, 48080 Bilbao, España.

qfbbaprj@lg.ehu.es

**Barbosa, Sandrina P.** Centro de Química-Física Molecular, Instituto Superior Técnico, 1049-001 Lisboa, Portugal.

**Becerra Arias, Rosa.** Instituto de Química-Física Rocasolano, CSIC, C/ Serrano, 119, 28006 Madrid, España.

r.becerra@iqfr.csic.es

**Beija, Mariana.** Instituto Superior Técnico, 1049-001 Lisboa, Portugal.

marianabeija@net.sapo.pt

**Belmadoui, Noureddine.** Instituto de Tecnología Química/Departamento de Química, Universidad Politécnica de Valencia, Camino de Vera s/n, 46022 Valencia, España.

belmanou@yahoo.com

**Berberan-Santos, Mário Nuno.** Centro de Química-Física Molecular, Instituto Superior Técnico, 1049-001 Lisboa, Portugal.

berberan@ist.utl.pt

**Blázquez Castro, Alfonso.** Departamento de Biología, Facultad de Ciencias, Universidad Autónoma de Madrid. Ciudad Universitaria de Cantoblanco, E-280489 Madrid, España.

alfonsoblazquez@vodafone.es

**Borges dos Santos, Rui M.** Faculdade de Engenharia de Recursos Naturais, Universidade do Algarve, Campus de Gambelas, 8005-139 Faro, Portugal.  
rmsantos@ualg.pt

**Boscá Mayans, Francisco.** Instituto de Tecnología Química / Departamento de Química (CSIC/UPV), Universidad Politécnica de Valencia, Avda de los Naranjos s/n, 46022 Valencia, España.  
fbosca@itq.upv.es

**Bosch Sarobe, Paula.** Instituto de Ciencia y Tecnología de Polímeros, CSIC, Juan de la Cierva 3, 28006 Madrid, España.  
pbosch@ictp.csic.es

**Bourdelande Fernández, José Luis.** Química Orgánica, Departament de Química, Universitat Autònoma de Barcelona, E-08193 Cerdanyola del Vallés, Barcelona, España.  
joseluis.bourdelande@uab.es

**Branco, Tiago Júlio Ferreira.** Centro de Química-Física Molecular, Instituto Superior Técnico, 1049-001 Lisboa, Portugal.  
tiagobranco@netc.pt

**Braslavsky, Silvia E.** Max-Planck-Institut für Bioorganische Chemie (formerly Strahlenchemie), Postfach 10 13 65, D-45413 Mülheim an der Ruhr, Germany.  
braslavskys@mpi-muelheim.mpg.de

**Bueno Ramírez, Claudia Alejandra.** Facultad de Química y Biología; Universidad de Santiago de Chile, Santiago, Chile.  
cbuenor@puc.cl

**Burrows, Hugh D.** Departamento de Química, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade de Coimbra, 3004-535 Coimbra, Portugal.  
burrows@ci.uc.pt

**Campos García, Pedro José.** Departamento de Química, Universidad de La Rioja, Madre de Dios 51, 26006 Logroño, España.  
pedro.campos@dq.unirioja.es

**Cano, Pedro.** Varian Iberica, S.L., Avda. Pedro Diez 25, 28019 Madrid, España.  
pedro.cano@varianinc.com

**Carbonell Llopis, Esther.** Instituto de Tecnología Química y Departamento de Química, Universidad Politécnica de Valencia, Camino de Vera s/n, 46022 Valencia, España.  
escarlo@doctor.upv.es

**Carmona Guzmán, Carmen.** Departamento de Química Física, Facultad de Farmacia, Universidad de Sevilla, 41012 Sevilla, España.  
carmona@us.es

**Carranza García, M<sup>a</sup> Ángeles.** Departamento de Química Física, Sección de Químicas, Fac. de Ciencias del Medio Ambiente, Universidad de Castilla-La Mancha, Avda. Carlos III s/n, 45071 Toledo, España.  
angeles.carranza@uclm.es

**Castanheira Coutinho, Elisabete M. S.** Departamento de Física, Universidade do Minho, Campus de Gualtar, 4710-057 Braga, Portugal.  
ecoutinho@fisica.uminho.pt

**Castaño González, Obis Dionisio.** Departamento de Química Física, Universidad de Alcalá, 28871 Alcalá de Henares, Madrid, España.  
obisd.castano@uah.es

**Catalán Sierra, Javier.** Departamento de Química Física Aplicada; Universidad Autónoma de Madrid, Cantoblanco 28049, Madrid, España.  
javier.catalan@uam.es

**Climent Santamaría, Teresa.** Departamento de Química Física, Instituto de Ciencia Molecular, Universidad de Valencia, E-46100 Burjassot, Valencia, España.  
tcliment@uv.es

**Coelho, Paulo Jorge.** Centro de Química-Vila Real, Universidade de Trás-os-Montes e Alto Douro, 5001-911 Vila Real, Portugal.  
pcoelho@utad.pt

**Coimbra, Rita Maria.** Departamento de Química, Universidade de Coimbra, 3004-535 Coimbra, Portugal.  
rita\_coimbra@hotmail.com

**Collado Martín, Daniel.** Departamento de Química Orgánica, Facultad de Ciencias, Universidad de Málaga, E-29071 Málaga, España. dcollado@uma.es.

**Corrales Viscasillas, Teresa.** Instituto de Ciencia y Tecnología de Polímeros CSIC, Departamento de Fotoquímica, Juan de la Cierva 3, 28006 Madrid, España.  
tcorrales@ictp.csic.es

**Correia, Catarina Filipe.** Departamento de Química e Bioquímica, Faculdade de Ciências, Universidade de Lisboa, 1749-016 Lisboa, Portugal.  
ccorreia@fc.ul.pt

**Costa, Susana.** Universidade do Minho, Campus de Gualtar, 4710-057 Braga, Portugal.  
spc@quimica.uminho.pt

**Costa Corbelle, Carlos.** Departamento de Química Física, Facultade de Química, Universidade de Santiago, E-15782 Santiago de Compostela, España.

**Costa Ferrando, Miquel.** Grup d'Enginyeria Molecular, Institut Químic de Sarrià, Universitat Ramon Llull, Via Augusta 390, 08017 Barcelona, España.  
mcosta@cimat.iqs.edu

**Costela González, Ángel.** Instituto de Química Física “Rocasolano”, CSIC, Serrano 119, 28006 Madrid, España.  
acostela@iqfr.csic.es

**Coutinho, Paulo José Gomes.** Departamento de Física, Universidade do Minho, Campus de Gualtar, 4710-057 Braga, Portugal.  
pcoutinho@fisica.uminho.pt

**Cristóbal, Javier.** Departamento de Biología, Facultad de Ciencias, Universidad Autónoma de Madrid, Cantoblanco, 28049 Madrid, España.  
cristobalat@hotmail.com

**Crovetto González, Luis.** Departamento de Química Física, Facultad de Farmacia, Universidad de Granada, Campus Cartuja s/n, E-18071 Granada, España.  
luiscm@ugr.es

**Cruces Padro, Manuel J.** Servicio de Dermatología, Hospital Provincial, CHOP, Pontevedra, España.  
Manuel.cruces.prado@sergas.es

**Da Silva, José P.** Centro de Química-Física Molecular, Instituto Superior Técnico, 1049-001 Lisboa, e FCT, Universidade do Algarve, Campus de Gambelas, 8000 Faro, Portugal.  
jpsilva@ualg.pt

**El Boulifi, Nouredin.** Departamento de Química Orgánica, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Complutense de Madrid, 28040 Madrid, España.  
nouredin365@hotmail.com

**Encinas, Maria Victoria.** Facultad de Química y Biología; Universidad de Santiago de Chile, Santiago, Chile.  
mencinas@lauca.usach.cl

**Encinas Perea, Susana.** Instituto de Tecnología Química/Departamento de Química, Universidad Politécnica de Valencia, Avda los Naranjos s/n, 46022 Valencia, España.  
sencinas@qim.upv.es

**Ernsting, Niko P.** Department of Chemistry, Humboldt-University, Brook-Taylor-Str. 2, D 12489 Berlin, Germany.  
nernst@chemie.hu-berlin.de

**Esquembre Tomé, Rocío.** Instituto de Biología Molecular y Celular, Universidad Miguel Hernández, 03202 Elche, Alicante, España.  
rocio.esquembre@alu.umh.es

**Faria, Joaquim Luís.** Laboratório de Catálise e Materiais / Departamento de Engenharia Química, Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, Rua Dr. Roberto Frias, 4200-465 Porto, Portugal.  
jlfaria@fe.up.pt

**Farinha, José Paulo S.** Centro de Química-Física Molecular, Instituto Superior Técnico, Av. Rovisco Pais, 1049-001 Lisboa, Portugal.  
farinha@ist.utl.pt

**Fernandes, Mariana.** Departamento de Química, Universidade de Coimbra, P-3004-535 Coimbra, Portugal.  
marianafernandes@portugalmail.pt

**Fernández B., Ernesto.** Facultad de Farmacia, Universidad de Valparaíso, Av. Gran Bretaña 1111, Valparaíso, Chile.  
ernesto.fernandez@uv.cl

**Fernández González, Marta.** Departamento de Química Orgánica y Unidad Asociada al CSIC, Universidad de Santiago de Compostela, E-15782 Santiago de Compostela, España.  
gomafg@usc.es

**Fernández Hermida, Esperanza.** Departamento de Química Física, Facultade de Química, Universidade de Santiago de Compostela, E-15782 Santiago de Compostela, España.  
qfespe@usc.es

**Fernández Ramos, Antonio.** Departamento de Química Física, Facultade de Química, Universidade de Santiago de Compostela, E-15782 Santiago de Compostela, España.  
qftramos@usc.es

**Ferreira Machado, Isabel Luisa.** Centro de Química-Física Molecular, Complexo I, IST, Av. Rovisco Pais, 1049-001 Lisboa, Portugal.  
isabeluisa@clix.pt

**Ferrit Martín, Mónica.** Departamento de Química Física, Facultad de Farmacia, Universidad de Granada, 18071 Campus Cartuja s/n, Granada, España.  
martimm@ugr.es

**Flors Ong, Cristina.** Grup d'Enginyeria Molecular, Institut Químic de Sarrià, Universitat Ramon Llull, Via Augusta 390, 08017 Barcelona, España.  
cf095238@iqs.edu

**Fraga, Hugo D. C.** LAQUIPAI, Departamento de Química, Faculdade de Ciências, Universidade do Porto, R. Campo Alegre 687, 4169-007 Porto, Portugal.  
hugofraga@portugalmail.com

**Franch Vaca, María Isabel.** Departament de Química, Universitat Autònoma de Barcelona, 08193 Bellaterra (Barcelona), España.  
maribel@klingon.uab.es

**Frutos Gaité, Luis Manuel.** Departamento de Química Física, Universidad de Alcalá, 28871, Alcalá de Henares, Madrid, España.  
luisma.frutos@uah.es

**Galáz Leiva, Sergio.** Departamento de Biología, Facultad de Ciencias, Universidad Autónoma de Madrid, Cantoblanco, 28049 Madrid, España.  
sergio\_galaz@yahoo.es

**Galian, Raquel Eugenia.** Departamento de Química Orgánica/ICMOL, Universidad de Valencia, Vicent Andrés Estellés s/n, Burjassot, 46100 Valencia, España.  
raquelinhag@yahoo.es

**Gámez Pozo, Angelo.** Departamento de Biología, Facultad de Ciencias, Universidad Autónoma de Madrid, Cantoblanco, 28049 Madrid. España.  
morpheo2069@yahoo.es

**García, Norman A.** Departamento de Química, Universidad Nacional de Río Cuarto, 5800 Río Cuarto, Argentina.  
ngarcia@exa.unrc.edu.ar

**García Fresnadillo, David.** Departamento de Química Orgánica, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Complutense de Madrid, E-28040 Madrid, España.  
dgfresna@quim.ucm.es

**García Lema, Iria.** Departamento de Química Física, Facultade de Química, Universidade de Santiago de Compostela, E-15782 Santiago de Compostela, España.  
qfiria@usc.es

**García Montaña, Julia.** Departament de Química, Edifici Cn, Universitat Autònoma de Barcelona, E-08193 Bellaterra (Barcelona), España.  
julia@klingon.uab.es

**García Segura, Rafael.** Departamento de Química Orgánica, Facultad de Ciencias, Universidad de Málaga, E-29071 Málaga, España.  
segura@uma.es

**García-Moreno Gonzalo, Inmaculada.** Instituto de Química Física "Rocasolano", CSIC, Serrano 119, 28006 Madrid, España.  
iqrfm84@iqfr.csic.es

**Garriga i Cabo, Cristina.** Grupo de Fotocatálisis y Electroquímica Aplicada al Medio Ambiente, Universidad de Las Palmas de Gran Canaria, 35017 Las Palmas de Gran Canaria, España.  
cris\_garriga@hotmail.com

**Gil González, Álvaro.** Max-Planck-Institut für biophysikalische Chemie, Abteilung Nanobiophotonik, D-37070 Göttingen, Germany.  
qfalvgil@usc.es

**Godoy López, Ana.** Departamento de Química Física, Facultade de Química, Universidade de Santiago de Compostela, E-15782 Santiago de Compostela, España.  
anabgl@usc.es

**Gomes da Silva, Cláudia.** Laboratório de Catálise e Materiais, Departamento de Engenharia Química, Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, Rua Dr. Roberto Frias, 4200-465 Porto, Portugal.  
cgsilva@fe.up.pt

**Gómez Hernández, M<sup>a</sup> Clara.** Instituto de Química Física "Rocasolano", C.S.I.C., Serrano 119, 28006 Madrid, España.  
c.gomez@iqfr.csic.es

**Gonçalves, M. Sameiro.** Universidade do Minho, Campus de Gualtar, 4710-057 Braga, Portugal.  
msameiro@quimica.uminho.pt

**González-Béjar, María.** Departamento de Química Orgánica/ICMOL, Universidad de Valencia, Vicent Andrés Estellés s/n, Burjassot, 46100 Valencia, España.  
magonbe@alumni.uv.es

**González López, Jaime.** Departamento de Química Física, Facultad de Farmacia, Universidad de Santiago de Compostela, E-15782 Santiago de Compostela, España.

**Griesbeck, Axel G.** Institute of Organic Chemistry, University of Cologne, Greinstr. 4, D-50939 Cologne / Köln, Germany.  
griesbeck@uni-koeln.de

**Herance Camacho, Jose Raúl.** Química Orgànica, Departament de Química, Universitat Autònoma de Barcelona, E-08193 Cerdanyola del Vallés, Barcelona.  
jrherance@einstein.uab.es

**Hervella Lorenzo, Pablo.** Departamento de Química Física, Facultad de Química, Universidade de Santiago de Compostela, E-15782 Santiago de Compostela, España.  
qfpablo@usc.es

**Jadraque Jiménez, María.** Instituto de Química Física "Rocasolano", C.S.I.C., Serrano 119, 28006 Madrid, España.  
iqrmjad36@iqfr.csic.es

**Jiménez, Liliana Beatriz.** Departamento de Química/Instituto de Tecnología Química UPV-CSIC, Universidad Politécnica de Valencia, Valencia, España.  
ljimenez@qim.upv.es

**Khmelinskii, Igor V.** Universidade do Algarve, ADQ, FCT, e CMQA, Campus de Gambelas, 8000-117 Faro, Portugal.  
ikhmelin@ualg.pt

**Laia, César A.T.** Centro de Química Estrutural, Complexo 1, Av. Rovisco Pais, 1, 1049-0001 Lisboa, Portugal.  
cesar.laia@popsrv.ist.utl.pt

**Leis Fidalgo, José Ramón.** Departamento de Química Física, Facultad de Química, Universidade de Santiago de Compostela, E-15782 Santiago de Compostela, España.  
qfjrleis@usc.es

**Leo Blasco, Edgar Abraham.** Departamento de Química-Instituto de Tecnología Química UPV-CSIC, Camino de Vera s/n, 46071 Valencia, España.  
edleblas@yahoo.es

**Liras Torrente, Marta.** Instituto de Química Orgánica, CSIC, Juan de la Cierva 3, 28006 Madrid, España.  
iqol376@iqog.csic.es

**Lodeiro Espiño, Carlos.** REQUIMTE/CQFB, Departamento de Química, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa, 2829-516 Monte de Caparica, Portugal.  
lodeiro@dq.fct.unl.pt

**López-Sola, Susana.** Departamento de Química, Universidad de La Rioja, Grupo de Síntesis Química de La Rioja, Unidad Asociada al CSIC, Madre de Dios 51, E-26006 Logroño, La Rioja, España.  
susana.lopez@alum.unirioja.es

**Loura, Luís M. S.** Centro de Química Física Molecular, Complexo 1, Av. Rovisco Pais, 1, 1049-0001 Lisboa, e Departamento de Química, Universidade de Évora, Rua Romão Ramalho 59, P-7000-671 Évora, Portugal.  
pcelloura@alfa.ist.utl.pt

**Lozano Ayanz, Alberto.** M. T. Brandao España, Div. Optoelectrónica, Ronda de Poniente, 2 - 1º - Puerta L, 28760 Tres Cantos, Madrid, España.  
alberto@mtb.es

**Maçanita, António L.** Departamento de Química do Instituto Superior Técnico-UTL, Lisboa e Instituto de Tecnologia Química e Biológica, Oeiras, Portugal.  
macanita@popsrv.ist.utl.pt

**Maldonado Rubio, Manuel Ignacio.** Plataforma Solar de Almería-CIEMAT, Ctra. Senés s/n., 04200 Tabernas, Almería, España.  
mignacio.maldonado@psa.es

**Mallavia Marín, Ricardo.** Instituto de Biología Molecular y Celular, Universidad Miguel Hernández, 03202 Elche, España.  
r.mallavia@umh.es

**Marquet Cortés, Jordi.** Departamento de Química. Universitat Autònoma de Barcelona. 08193 Bellaterra (Cerdanyola del Vallès), Barcelona, España.  
jordi.marquet@uab.es

**Martín Muñoz, Margarita.** Instituto de Química Física "Rocasolano", C.S.I.C., Serrano 119, 28006 Madrid, España.  
mmm@iqfr.csic.es

**Martínez-Junza, Victor.** Max-Planck-Institut für Strahlenchemie, Stiftstr. 34-36, D-45413 Mülheim a.d. Ruhr, Germany.  
martinez@mpi-muelheim.mpg.de

**Martínez Martínez, Virginia.** Departamento de Química Física, Universidad del País Vasco- EHU, Apartado 644, 48080 Bilbao, España.  
qfbmamav@lg.ehu.es

**Martínez Núñez, Emilio.** Departamento de Química Física, Facultade de Química, Universidade de Santiago de Compostela, E-15782 Santiago de Compostela, España.  
uscqfemn@cesga.es

**Martín-Fontecha Corrales, M<sup>a</sup> Mar.** Departamento de Química Orgánica, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Complutense, 28040-Madrid, España.

**Martinho, José M. G.** Centro de Química-Física Molecular, Instituto Superior Técnico, Av. Rovisco Pais 1, 1049-001 Lisboa, Portugal.  
jgmartinho@ist.utl.pt

**Mateo Martínez, Carmen Reyes.** Universidad Miguel Hernández, IBMC, Avda Ferrocarril s/n, 03202 Elche, España.  
rmateo@umh.es

**Melo, M. João.** REQUIMTE/CQFB, Departamento de Química, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa, 2829-516 Monte de Caparica, Portugal.  
mjm@dq.fct.unl.pt

**Méndez Pérez, María.** Departamento de Química Física, Facultade de Química, Universidade de Santiago de Compostela, E-15782 Santiago de Compostela, España.

**Merchán, Manuela.** Departamento de Química Física e Instituto de Ciencia Molecular, Universitat de València, Dr. Moliner 50, Burjassot, ES-46100 Valencia, España.  
Manuela.Merchan@uv.es.

**Miguel, Maria da Graça.** Departamento de Química, Universidade de Coimbra, 3004-535 Coimbra, Portugal.  
mgmiguel@ci.uc.pt.

**Miranda, Miguel Ángel.** Instituto de Tecnología Química UPV-CSIC, Universidad Politécnica de Valencia, Avenida de los Naranjos, s/n, 46022 Valencia, España.  
mmiranda@qim.upv.es

**Morant Miñana, María del Carmen.** Departamento de Química Orgánica/ICMOL, Universidad de Valencia, Vicent Andrés Estellés s/n, Burjassot, 46100 Valencia, España.  
momima@alumni.uv.es

**Moreno, Vanessa.** Departamento de Biología, Facultad de Ciencias, Universidad Autónoma de Madrid, Ciudad Universitaria de Cantoblanco, 28049 Madrid. España.  
mkosset@hotmail.com

**Mosquera González, Manuel.** Departamento de Química Física, Facultade de Química, Universidade de Santiago de Compostela, E-15782 Santiago de Compostela, España.  
qfmmgfot@usc.es

**Muñoz Pérez, María A.** Departamento de Química Física, Facultad de Farmacia, Universidad de Sevilla, 41012 Sevilla, España.  
asuncion@us.es

**Muralha, Vânia Solange F.** Departamento de Química e Bioquímica, Faculdade de Ciências, Universidade de Lisboa, 1749-016 Lisboa, Portugal.  
solange@fc.ul.pt

**Nonell Marrugat, Santiago.** Grup d'Enginyeria Molecular, Institut Químic de Sarrià, Universitat Ramon Llull, Via Augusta 390, 08017 Barcelona, España.  
s.nonell@iqs.url.es.

**Novo Rodríguez, Mercedes.** Departamento de Química Física, Universidade de Santiago de Compostela, Facultade de Ciencias, Campus Universitario s/n, E-27002 Lugo, España.  
mnovo@lugo.usc.es

**Nunes, Rui M. D.** Departamento de Química, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade de Coimbra, 3000 Coimbra, Portugal.  
rnunes@qui.uc.pt

**Olba Torrent, Amparo.** Departamento de Química Física. Facultat de Química. Universitat de València, Dr. Moliner 50, 46100 Burjassot (València), España.  
Amparo.Olba@uv.es

**Oliveira, Anabela S.** Centro de Química-Física Molecular - Complexo I, Instituto Superior Técnico, Av. Rovisco Pais, 1049-001 Lisboa, Portugal.  
asoliveira@ist.utl.pt

**Orellana Moraleda, Guillermo.** Departamento de Química Orgánica, Facultad de Química, Universidad Complutense de Madrid, E-28040 Madrid, España.  
orellana@quim.ucm.es

**Organero Gallego, Juan Ángel.** Departamento de Química Física, Sección de Químicas, Facultad de Ciencias del Medio Ambiente, Universidad de Castilla-La Mancha, Avenida Carlos III S. N., 45071 Toledo, España.  
jangel@amb-to.uclm.es

**Orte Gutiérrez, Ángel.** Departamento de Química Física, Facultad de Farmacia, Universidad de Granada, Campus Cartuja S/N, E-18071 Granada, España.  
angelort@ugr.es

**Ortega Martínez-Losa, María.** Departamento de Química, Universidad de La Rioja, Madre de Dios 51, 26006 Logroño, España.  
maria.ortega@dq.unirioja.es

**Ortega Villasante, Cristina.** Departamento de Biología, Facultad de Ciencias, Universidad Autónoma de Madrid, Ciudad Universitaria de Cantoblanco, 28049 Madrid, España.  
biocriss@hotmail.com

**Ortiz García, María José.** Departamento de Química Orgánica, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Complutense, 28040-Madrid, España.  
mjortiz@quim.ucm.es

**Pacheco Santos, María.** Departamento de Biología, Facultad de Ciencias, Universidad Autónoma de Madrid. Ciudad Universitaria de Cantoblanco, E-28049 Madrid, España.  
askasha1@hotmail.com

**Pajares, Adriana Mabel.** Unidad Académica Río Gallegos, Universidad Nacional de la Patagonia Austral, Lisandro de la Torre 1070, 9400 Río Gallegos, Argentina.  
grufam@unpa.edu.ar

**Parola, A. Jorge.** Departamento de Química, CQFB/REQUIMTE, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa, 2829-516 Monte da Caparica, Portugal.  
ajp@dq.fct.unl.pt

**Pastor del Campo, Isabel.** Instituto de Biología Molecular y Celular. Universidad Miguel Hernández, 03202 Elche, Alicante, España.  
i.pastor@umh.es

**Pereira Pacheco, Rafael.** Innova Instrumentación, S.L., C/ Collado Mediano, 32, 28230 Madrid, España.  
rafael\_pereira@innovainst.com

**Pérez Díez, Pilar.** Universidad Autónoma de Madrid, 28049 Cantoblanco, Madrid, España.  
pilar.perez@uam.es

**Pérez Inestrosa, Ezequiel.** Departamento de Química Orgánica, Facultad de Ciencias, Universidad de Málaga, E-29071 Málaga, España.  
inestrosa@uma.es

**Pérez Prieto, Julia.** Departamento de Química Orgánica/ICMOL, Universidad de Valencia, Vicent Andrés Estellés s/n, Burjassot, 46100 Valencia, España.  
julia.perez@uv.es

**Piçarra, Susana.** Centro de Química-Física Molecular, Instituto Superior Técnico, 1049-001 Lisboa, e Escola Superior de Tecnologia, Instituto Politécnico de Setúbal, Campus do IPS, Estefanilha, 2914-508 Setúbal, Portugal.  
sgoncalves@est.ips.pt

**Pina, Fernando.** Departamento de Química, Centro de Química-Fina e Biotecnologia, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa, 2829-516 Monte de Caparica, Portugal.  
fjp@dq.fct.unl.pt

**Pino, Eduardo.** Facultad de Química y Biología, Universidad de Santiago de Chile, Av. Libertador Bernardo O'Higgins 3363, Santiago, Chile.  
Epino@lauca.usach.cl

**Pischel, Uwe.** REQUIMTE/Departamento de Química, Faculdade de Ciências, Universidade do Porto, R. Campo Alegre 687, 4169-007 Porto, Portugal.  
upischel@fc.up.pt

**Prat Botanch, Chantal.** Grup d'Enginyeria Molecular, Institut Químic de Sarrià, Universitat Ramon Llull, Via Augusta 390, 08017 Barcelona, España.  
chantalprat@hotmail.com

**Prieto, Manuel.** Centro de Química-Física Molecular, Complexo I, Instituto Superior Técnico, Av. Rovisco Pais, P-1049-001 Lisboa, Portugal.  
prieto@alfa.ist.utl.pt

**Quintero Osso, Bartolomé.** Dpto. Química Física. Facultad de Farmacia. Universidad de Granada, 18071 Granada. España.  
bqosso@ugr.es

**Rebollar González, Esther.** Instituto de Química Física Rocasolano, CSIC, Serrano 119, 28006 Madrid, España.  
e.rebollar@iqfr.csic.es.

**Reija, Belén.** Departamento de Química Física, Universidade de Santiago de Compostela, Faculdade de Ciencias, Campus Universitario s/n, E-27002 Lugo, España.  
breija@lugo.usc.es

**Rello Varona, Santiago.** Departamento de Biología, Facultad de Ciencias, Universidad Autónoma de Madrid, Cantoblanco, 28049 Madrid, España.  
santirello@yahoo.es

**Relógio, Paula.** Centro de Química-Física Molecular, Instituto Superior Técnico, 1049-001 Lisboa, Portugal.  
relogio@ist.utl.pt

**Rico Lorente, Elena.** Instituto de Biología Molecular y Celular, Universidad Miguel Hernández, 03202 Elche, España.  
erico@umh.es

**Ríos Rodríguez, M<sup>a</sup> Carmen.** Departamento de Química Física, Faculdade de Química, Universidade de Santiago de Compostela, E-15782 Santiago de Compostela, España.  
qfcaryrr@usc.es

**Rodríguez Agarrabeitia, Antonia.** Departamento de Química Orgánica, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Complutense, 28040 Madrid. España.  
agarrabe@quim.ucm.es

**Rodríguez Prieto, Flor.** Departamento de Química Física, Faculdade de Química, Universidade de Santiago de Compostela, E-15782 Santiago de Compostela, España.  
qfflorrp@usc.es

**Rubio Romero, Noemí.** Grup d'Enginyeria Molecular, Institut Químic de Sarrià, Via Augusta 390, 08017 Barcelona, España.  
nr093141@iqs.edu

**Salvador, Maria Adelaide.** Centro de Químico-Vila Real, Universidade de Trás-os-Montes e Alto Douro, 5001-911 Vila Real, Portugal.  
masalvador@portugalmail.pt

**Samadi, Abdelouahid.** ISOF, Consiglio Nazionale delle Ricerche, Via Piero Gobetti 101, 40129 Bologna, Italia.  
samadi@isof.cnr.it

**Sampedro Ruiz, Diego** Dipartimento di Chimica, Università degli Studi di Siena, Via Aldo Moro, I-53100 Siena, Italia.  
sampedro@unisi.it

**Sánchez Coronilla, Antonio.** Departamento de Química Física, Facultad de Farmacia, Universidad de Sevilla, 41012 Sevilla, España.

**Sánchez Parra, Georgina Del Carmen.** Facultad de Farmacia, Universidad de Valparaíso, Valparaíso, Chile.  
georgina.sanchez@uv.cl

**Sancho Rey, Unai.** Departamento de Química Física, Universidad de Alcalá, 28871, Alcalá de Henares, Madrid, España.  
elmechoso@hotmail.com

**Sández Macho, M<sup>a</sup> Isabel.** Departamento de Química Física, Facultad de Farmacia, Universidad de Santiago de Compostela, E-15782 Santiago de Compostela, España.  
qfbel@usc.es

**Sanz Monasterio, Miquel.** Departamento de Química Física, Sección de Químicas, Fac. de Ciencias del Medio Ambiente, Universidad de Castilla-La Mancha, Avda. Carlos III, S/N, 45071 Toledo, España.  
mikel.sanz@uclm.es

**Sastre Muñoz, Roberto.** Instituto de Ciencia y Tecnología de Polímeros (C.S.I.C.), C/ Juan de la Cierva 3, 28006 Madrid, España.  
rsastre@ictp.csic.es

**Seidel, Claus A. M.** Lehrstuhl für Molekulare Physikalische Chemie, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, Universitätsstr. 1, 40225 Düsseldorf, Germany.  
cseidel@gwdg.de

**Seixas de Melo, João Sérgio.** Departamento de Química, Universidade de Coimbra, 3004-535 Coimbra, Portugal.  
sseixas@ci.uc.pt

**Silva, M. I.** Departamento de Química, F.C.T.U.C., Universidade de Coimbra, 3004-535 Coimbra, Portugal.  
misilva@ci.uc.pt

**Silva, Teresa C.** Centro de Química-Física Molecular, Instituto Superior Técnico, 1049-001 Lisboa, Portugal.  
teresa-p-silva@clix.pt

**Soldevilla Armas, Alberto** Departamento de Química, Universidad de La Rioja, Grupo de Síntesis Química de La Rioja, Unidad Asociada al CSIC, Madre de Dios 51, E-26006 Logroño, La Rioja, España.  
alberto.soldevilla@dq.unirioja.es

**Suárez Varela, Arturo.** Departamento de Química Física, Facultade de Farmacia, Universidade de Santiago de Compostela, E-15782 Santiago de Compostela, España.  
qfarsuva@usc.es

**Suau, Rafael** Departamento de Química Orgánica, Facultad de Ciencias, Universidad de Málaga, E-29071 Málaga, España.  
suau@uma.es

**Talavera Rodríguez, Eva M.** Departamento de Química Física, Facultad de Farmacia, Universidad de Granada, Campus de Cartuja, 18071 Granada, España.  
etalaver@ugr.es

**Tormo Postigo, Laura.** Departamento de Química Física, Sección de Químicas, Facultad de Ciencias del Medio Ambiente, Universidad de Castilla-La Mancha, Avda. Carlos III, S/N, 45071 Toledo, España.  
laura.tormo@uclm.es

**Tormos Faus, Rosa.** Departamento de Química-Instituto de Tecnología Química UPV-CSIC, Camino de vera s/n, 46071 Valencia, España.  
rtormos@qim.upv.es

**Uriarte Villares, Eugenio.** Facultad de Farmacia, Universidad de Santiago de Compostela, 15782 Santiago de Compostela, España.  
qofuri@usc.es

**Valdebenito de los Reyes, Andrea.** Facultad de Química y Biología, Universidad de Santiago de Chile, Santiago, Chile.  
andrea.valdebenito@usach.cl

**Valeur , Bernard.** CNRS UMR 8531, Laboratoire PPSM, ENS-Cachan, 61 avenue du Président Wilson, 94235 Cachan cedex, and Laboratoire de Chimie Générale, CNAM, 292 rue Saint-Martin, 75141 Paris cedex 03, France.  
valeur@cnam.fr.

**Vayá Pérez, Ignacio.** Departamento de Química-Instituto de Tecnología Química UPV-CSIC, Universidad Politécnica de Valencia, Camino de Vera s/n, Apdo 22012, 46071 Valencia, España.  
igvapre@qim.upv.es

**Vázquez, Saulo A.** Departamento de Química Física, Facultade de Química, Universidade de Santiago de Compostela, E-15782 Santiago de Compostela, España.  
qfsaulo@usc.es

**Veiga Gutiérrez, Manoel.** Departamento de Química Física, Facultade de Química, Universidade de Santiago de Compostela, E-15782 Santiago de Compostela, España.  
mpveiga@usc.es

**Vieira Ferreira, Luís Filipe.** Centro de Química-Física Molecular - Complexo I, Instituto Superior Técnico, Av. Rovisco Pais, 1049-001 Lisboa, Portugal.  
luisfilipevf@ist.utl.pt

**Villegas Ramírez, Miriam Loreto.** Facultad de Química y Biología, Universidad de Santiago de Chile, Santiago, Chile.  
miriam.villegas@usach.cl

**Wetzler, Diana E.** Laboratorio de Fotoquímica Aplicada, Departamento de Química Orgánica, Facultad de Química, Universidad Complutense de Madrid, E-28040 Madrid, España.  
dewetzle@quim.ucm.es

**Zabala, Isabel.** Departamento de Química Física, Facultad de Química, Universidad de Valencia, c/ Dr. Moliner 100, Burjasot, 46100 Valencia, España.  
Isabel.Zabala@uv.es

# PicoQuant for Picoseconds

Optical  
tomography

Confocal  
microscopy

Time-resolved  
fluorescence  
spectroscopy

Fluorescence  
Resonance Energy  
Transfer (FRET)

Fluorescence Lifetime  
Imaging (FLIM)

Time-resolved  
photoluminescence

Quantum cryptography

Photon coincidence  
correlation

Single molecule  
detection

Quality control

Ophthalmology

Fibre based  
distributed  
temperature  
sensing

LIDAR

## Pulsed & Modulated Diode Laser Drivers



PDL Series: One- or multichannel units, various operation modes  
MDL Series: up to 2 GHz, linear modulation, any waveform  
OEM Modules

## UV, Violet, Blue, Red & NIR Diode Lasers



Pulse widths down to 70 ps  
Peak power up to 400 mW  
Repetition up to 40/80 MHz  
Wavelengths 375-475 and 635-1550 nm

## Fluorescence Lifetime Systems



Modular or compact  
ps time resolution  
Count rates up to 3 MHz  
Based on TCSPC

## Laser Fluorescence Microscopes



Integrated laser coupling module  
Multiple detector options  
Standard or inverse microscope base

## PC boards for TCSPC



Count rates up to 3 MHz  
Up to 4096 time channels  
4 channel routing capability  
FCS analysis  
Piezo scanner control

## Leading in Single Photon Counting Applications

PicoQuant GmbH  
Berlin, Germany  
Tel/Fax +49 30 6392 6560/1  
photonics@pq.fta-berlin.de  
<http://www.picoquant.com>

Courses and Workshops  
Single Molecule Workshop,  
September 24-26  
Fluorescence Spectroscopy  
Course, October 20-24



PICOQUANT

