LIBRO DE RESÚMENES

VII Congreso de Fotoquímica

Logroño
22-24 de junio

Real Sociedad Española de Química

GRUFO

UNIVERSIDAD DE LA RIOJA

LIBRO DE RESÚMENES

VII Congreso de Fotoquímica

Libro de resúmenes

•

VII Congreso de Fotoquímica

Logroño, del 22 al 24 de junio de 2005

Universidad de La Rioja
Grupo de Fotoquímica de la Real Sociedad Española de Química
Logroño 2005

© Reservados todos los derechos. No está permitida la reproducción total o parcial de este libro, bajo ninguna forma ni por ningún medio, electrónico o mecánico, ni por fotocopia o grabación, ni por ningún otro sistema de almacenamiento, sin el permiso previo y por escrito de los titulares del Copyright.

Copyright Logroño 2005
Edita: Universidad de La Rioja
Grupo de Fotoquímica de la Real Sociedad Española de Química
Coordinador de la edición y Diseño de Portada: Alberto Soldevilla Armas
Confecciona: Universidad de La Rioja
ISBN 84-689-2414-8
Depósito legal: NA-1563-2005
Impreso en España — Printed in Spain

Índice

Programa **7**

Resúmenes de las conferencias **11**

1 Miércoles 22 de junio **11**
Sesión de Mañana 13
Sesión de Tarde 22

2 Jueves 23 de junio **29**
Sesión de Mañana 31
Sesión de Tarde 41

3 Viernes 24 de junio **43**
Sesión de Mañana 45

4 Resúmenes de los carteles **55**

Índice de autores **128**

Lista de participantes **132**

Comité organizador

Presidente Pedro J. Campos García

Secretario Miguel A. Rodríguez Barranco

Vocales Diego Sampedro Ruiz

Alberto Soldevilla Armas

María Ortega Martínez-Losa

Susana López Sola

Rafael Alonso Ruiz

Roberto Ruiz Hereña

Comité científico

José L. Bourdelande Fernández, *Universidad Autónoma de Barcelona*

Pedro J. Campos García, *Universidad de La Rioja*

Bartolomé Quintero Osso, *Universidad de Granada*

Flor Rodríguez Prieto, *Universidad de Santiago de Compostela*

Roberto Sastre Muñoz, *C.S.I.C., Madrid*

Entidades y empresas colaboradoras

- Universidad de La Rioja
- Ayuntamiento de Logroño
- Gobierno de La Rioja
- Ministerio de Educación y Ciencia
- Consejo Regulador DOC Rioja
- Real Sociedad Española de Química
- Iberlaser
- m. t. Brandão España
- Praxair
- Scharlab
- Barpimo
- Unipapel
- Innova
- Afora

Programa

Martes, 21 de junio

17:00 h Apertura de la secretaría. Entrega de documentación y colocación de carteles

21:00 h Recepción de bienvenida en el Ayuntamiento de Logroño

Miércoles, 22 de junio

9:00 h Acto de apertura del congreso

— ***Sesión de mañana. Presidencia: Flor Rodríguez***

9:30 h Conferencia plenaria (P-1)
Silvia E. Braslavsky, *Max Planck Institute for Bioinorganic Chemistry, Mülheim, Alemania.* Termodinámica resuelta en el tiempo en reacciones de transferencia de electrones en supermoléculas conteniendo porfirinas como dadores de electrones.

10:30 h Conferencia invitada (CI-1)
Fernando Castaño, *Universidad del País Vasco, Bilbao.* El tiempo en los procesos fotoquímicos y fotofísicos. Medida y control.

11:00 h Pausa-café

11:30 h Conferencia invitada (CI-2)
Miguel González, *Universidad de Barcelona.* Fotoquímica molecular en fase gas. El caso de varias reacciones relevantes en química atmosférica que ilustran la importancia de la interacción teoría-experimento.

12:00 h Conferencias orales (CO-1 a CO-6)

CO-1 W. Al-Soufi, Estudio dinámico de la complejación de pironinas con β-ciclodextrina mediante espectroscopia de correlación de fluorescencia.

CO-2 L. Bañares, Ultrafast Photofragmentation Dynamics of Gas Phase Polyatomic Molecules.

CO-3 J. Catalán, Fototransferencias protónicas en el dímero del 7-azaindol.

CO-4 F. López, Aplicación de luz linealmente polarizada para la determinación de la orientación de moléculas orgánicas adsorbidas en sistemas laminares.

CO-5 L. Vieira, Surface photochemistry: photodegradation of benzophenone adsorbed onto MCM-41, silicalite, reversed phase and different porous silicas.

CO-6 J. L. Bourdelande, Derivados de zeolitas y complejos de ciclodextrina en óptica no lineal. Generación y cuantificación del segundo armónico generado en muestras sólidas en forma de polvo.

13:30 h Comida

— ***Sesión de tarde. Presidencia: José L. Bourdelande***

15:30 h Conferencia invitada (CI-3)
Miguel A. Tobías, *Barpimo, Nájera (La Rioja).* Barnices de curado ultravioleta aplicados a la industria del mueble.

16:00 h Conferencia plenaria (P-2)
Guillermo Orellana, *Universidad Complutense de Madrid.* Desinfección de aguas mediante fotoquímica solar para comunidades rurales aisladas.

17:00 h Pausa-café

17:30 h Conferencia invitada (CI-4)
Carmen Peinado, *Instituto de Ciencia y Tecnología de Polímeros, C.S.I.C., Madrid.* Aplicación de sondas fluorescentes en el estudio de materiales polímeros.

18:00 h Conferencias orales (CO-7 a CO-10)

CO-7 M. Álvarez, Láseres de colorante de estado sólido basados en análogos 8-polifenilénicos de PM567.

CO-8 D. del Agua, Nuevas matrices orgánicas sililadas para láseres de colorante altamente fotoestables.

CO-9 V. Lhiaubet-Vallet, Estereoselectividad durante la fotosensibilización de la timidina y de la 2′-desoxiguanosina por el ketoprofeno.

CO-10 M. Villavieja, Síntesis y estudio fotofísico de dendrímeros fluorescentes y su aplicación como sensores de pH.

19:00 h Sesión de carteles y Reunión de Grupo de Fotoquímica

Jueves, 23 de junio

— ***Sesión de mañana. Presidencia: Bartolomé Quintero***

9:00 h Conferencia plenaria (P-3)
Massimo Olivucci, *Università degli Studi di Siena, Italia.* Towards a computer aided design of bio-mimetic light-driven molecular switches and motors.

10:00 h Conferencia invitada (CI-5)
Obis Castaño, *Universidad de Alcalá.* Intersecciones cónicas en la fotoquímica de compuestos orgánicos.

10:30 h Conferencia invitada (CI-6)
Abderrazzak Douhal, *Universidad de Castilla-La Mancha, Toledo.* Femtosecond inter- and intramolecular H-bonds and charge-transfer reactions in solution: direct observation of competitive ultrafast dynamics.

11:00 h Pausa-café

11:30 h Conferencia invitada (CI-7)
Manuel Prieto, *Centro de Química-Física Molecular, Universidade Técnica de Lisboa.* Fluorescence resonance energy transfer and domain formation in membranes.

12:00 h Conferencias orales (CO-11 a CO-16)

CO-11 L. M. Frutos, Factores energéticos y estructurales en la transferencia de energía triplete-triplete.

CO-12 R. Crespo, Conformational effects on the UV absorption spectra of tetrasilanes. Theoretical approaches.

CO-13 V. Martín, Fluorescencia dual en derivados de 4′-dimetilamino-estirildiacinas.

CO-14 E. Merino, Conjugados fluorescentes para análisis de micotoxinas con polímeros de impronta molecular y sondas del microentorno.

CO-15 V. Hornillos, Nuevos lípidos fluorescentes para el estudio de la actividad anti-*Leishmania* de miltefosina.

CO-16 M. I. Maldonado, Tratamiento de aguas conteniendo contaminantes orgánicos persistentes mediante combinación de procesos de fotoxidación avanzada y biológicos (proyecto cadox).

13:30 h Comida

— ***Sesión de tarde. Presidencia: Rafael Suau***

15:30 h Conferencia plenaria (P-4)
Ezequiel Pérez-Inestrosa, *Universidad de Málaga.* Reinterpretación de las propiedades luminiscentes de sistemas cromofóricos y su aplicación al diseño de sistemas lógicos moleculares.

16:30 h Visita al Monasterio de San Millán

20:00 h Visita a Bodegas Franco-Españolas y Cena del Congreso

Viernes, 24 de junio

— ***Sesión de mañana. Presidencia: Roberto Sastre***

9:00 h Conferencias orales (CO-17 a CO-21)

CO-17 N. El Boulifi, La respuesta a una antigua pregunta: la falta de reactividad oxa-di-π-metano de algunas cetonas β,γ-insaturadas acíclicas.

CO-18 U. Pischel, Luminescent aromatic dicarboxamide-lanthanide conjugates as molecular logic gates.

CO-19 B. Ferrer, Líquidos iónicos como nuevos disolventes para reacciones fotoquímicas.

CO-20 Y. Vida, Modulación por cationes metálicos del proceso de transposición fotoquímica tipo Claisen en ciclofanos complejantes.

CO-21 P. Ramiro, Inmovilización covalente de complejos de Ru (II) para la producción fotosensibilizada de oxígeno singlete en medio heterogéneo.

10:15 h Conferencia invitada (CI-8)
Esther Carbonell, *Universidad Politécnica de Valencia.* Fotoquímica de derivados de nanotubos de carbono de pared única.

10:45 h Conferencia invitada (CI-9)
Inmaculada García-Moreno, *Instituto de Química-Física Rocasolano, C.S.I.C., Madrid.* El «lado oscuro» de la fotoquímica de colorantes láser.

11:15 h Pausa-café

11:45 h Conferencia invitada (CI-10)
Luis Oriol, *Universidad de Zaragoza.* Fotoinducción de quiralidad en azopolímeros cristal líquido.

12:15 h Conferencia plenaria (P-5)
Miguel A. Miranda, *Instituto de Tecnología Química, Universidad Politécnica de Valencia.* Estereoselectividad en procesos fotoquímicos de interés biológico.

13:15 h Clausura

Miércoles 22 de junio

Resúmenes

Sesión de Mañana **13**

P-1. Termodinámica resuelta en el tiempo en reacciones de transferencia de electrones 13

I-1. El tiempo en los procesos fotoquímicos y fotofísicos. Medida y control . 14

I-2. Fotoquímica molecular en fase gas. El caso de varias reacciones relevantes en química atmosférica que ilustran la importancia de la interacción teoría-experimento 15

O-1. Estudio dinámico de la complejación de pironinas con β-ciclodextrina mediante espectroscopia de correlación de fluorescencia 16

O-2. Ultrafast Photofragmentation Dynamics of Gas Phase Polyatomic Molecules 17

O-3. Fototransferencias protónicas en el dímero del 7-azaindol 18

O-4. Aplicación de luz linealmente polarizada para la determinación de la orientación de moléculas orgánicas adsorbidas en sistemas laminares . . 19

O-5. Surface photochemistry: photodegradation of benzophenone adsorbed onto MCM-41, silicalite, reversed phase and different porous silicas . . . 20

O-6. Derivados de zeolitas y complejos de ciclodextrina en óptica no lineal. Generación y cuantificación del segundo armónico generado en muestras sólidas en forma de polvo 21

Sesión de Tarde **22**

I-3. Barnices de curado ultravioleta aplicados a la industria del mueble . . . 22

P-2. Desinfección de aguas mediante fotoquímica solar para comunidades rurales aisladas 23

I-4. Aplicación de sondas fluorescentes en el estudio de materiales polímeros 24

O-7. Láseres de colorante de estado sólido basados en análogos 8-polifenilénicos de PM567 25

O-8. Nuevas matrices orgánicas sililadas para láseres de colorante altamente fotoestables 26

O-9. Estereoselectividad durante la fotosensibilización de la timidina y de la 2′-desoxiguanosina por el ketoprofeno 27

O-10. Síntesis y estudio fotofísico de dendrímeros fluorescentes y su aplicación como sensores de pH 28

TERMODINÁMICA RESUELTA EN EL TIEMPO EN REACCIONES DE TRANSFERENCIA DE ELECTRONES

Silvia E. Braslavsky

Max-Planck-Institut für Bioanorganische Chemie (antes Strahlenchemie), Postfach 101365, 45413 Mülheim an der Ruhr, Alemania. e-mail: braslavskys@mpi-muelheim.mpg.de

Las reacciones de transferencia de electrones juegan un rol primordial en el proceso de fotosíntesis. La energía luminosa absorbida por las antenas en las plantas y algas es transferida a los centros de reacción fotosintética en los cuales se produce una cadena de reacciones de transferencia de electrones que conduce a la producción de compuestos con alto contenido energético, usados en diversos procesos metabólicos. Para poder producir en el laboratorio sistemas eficientes que se asemejen a los sistemas fotosintéticos naturales es importante comprender los factores termodinámicos que gobiernan los diversos pasos en la transformación fotoinducida en plantas y microorganismos. La optoacústica inducida por láseres (laser-induced optoacoustic spectroscopy, LIOAS),[1] permite la determinación resuelta en el tiempo de los cambios estructurales de volumen y de entalpía tras la excitación por un pulso de luz. La aplicación de LIOAS a centros de reacción de fotosíntesis ha permitido determinar el papel que juegan los carotenos en los cambios estructurales inmediatamente después de la excitación.[2] El estudio por LIOAS de sistemas modelo permite una mejor comprensión del origen molecular de los cambios estructurales. Se discutirá la aplicación de LIOAS a reacciones de transferencia de electrones intra- e intermoleculares. En reacciones que se producen en medio acuoso frecuentemente se produce una compensación entre el cambio de volumen estructural y el de entalpía.[3,4] En estos casos es posible relacionar el cambio estructural de volumen con el de entropía para ese paso particular de reacción. También es posible encontrar una relación entre esos cambios de entropía y las energías de reorganización de Marcus, derivadas de los decaimientos de las especies intermediarias.[5] Esta novedosa correlación abre la posibilidad de comprender y predecir el valor de la energía de reorganización. Para aplicar LIOAS a reacciones de transferencia de electrones en sistemas no solubles en agua, se han disuelto en solventes polares e incluido en micelas, o sea nanoreactores que separan el sistema reactivo del medio acuoso.[6,7] Se discutirán los problemas asociados con la aplicación de LIOAS a estos sistemas.

Agradecimientos. Agradezco a mis colaboradores que han participado con entusiasmo en este proyecto. Las frecuentes cooperaciones con colegas y colaboradores españoles han sido muy fructíferas, así como también las muchas colaboraciones con colegas argentinos. Este proyecto ha sido financiado en parte por la Fundación Volkswagen (Project I/77 588).

[1] S. E. Braslavsky, G. E. Heibel, *Chem. Rev.* **1992,** *92,* 1381.
[2] A. Losi, I. Yruela, M. Reus, A. R. Holzwarth, S. E. Braslavsky, *Photochem. Photobiol. Sc.* **2003,** *3,* 722.
[3] C. D. Borsarelli, S. E. Braslavsky, *J. Phys. Chem. A* **1999,** *103,* 1719.
[4] A. Losi, S. E. Braslavsky, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2003,** *5,* 2739.
[5] L. Crovetto, V. Martínez, S. E. Braslavsky, poster presentado en esta conferencia.
[6] A. C. Rizzi, M. van Gastel, P. Liddell, R. Palacios, G. Kodis, A. L. Moore, T. A. Moore, D. Gust, S. E. Braslavsky, en preparación.
[7] V. Martínez, A. C. Rizzi, S. E. Braslavsky, M. Paddon-Row, en preparación.

EL TIEMPO EN LOS PROCESOS FOTOQUÍMICOS Y FOTOFÍSICOS. MEDIDA Y CONTROL

F. Castaño, A. Longarte, M. N. Sánchez Rayo

Dept. de Química Fisica, Univ. del País Vasco, Apart. 644 48080 Bilbao.

C. INVITADA-1

10:30 h

Los procesos fotoquímicos se inician desde un átomo o molécula en estado excitado electrónico puro o con componentes vib-rotacionales. El estado excitado se produce por la «reacción» de la molécula, supuestamente en estado fundamental, con un fotón específico. Como es de esperar, en el proceso se conserva la energía, el momento lineal y el angular. La nueva partícula formada contiene un exceso de energía sobre el medio que le rodea, por lo que inicia una transferencia de energía y de momento por una variedad de procesos intramoleculares: relajación al disolvente, disociación, autodisociación, reacciones con otras moléculas o con el disolvente, ionización, conversión interna, cruce entre sistemas, emisión espontánea, emisión estimulada, etc. El tiempo de vida de estos procesos (o su inversa la constante de velocidad) varía en el intervalo de microsegundos y decenas de femtosegundos y la desactivación se lleva a cabo por los canales más rápidos y eficaces.

Para diseñar los procesos fotoquímicos, por encima del conocimiento empírico cualitativo en el medio en que se produce, es necesario conocer los tiempos de vida de todos los procesos implicados. En la región de tiempos superiores a nanosegundos es sencillo medir las constantes de velocidad utilizando láseres pulsados ordinarios o de nanosegundos. Por debajo de nanosegundos y hasta unos 10 ps, el método más utilizado es el contaje de fotones, si bien el de modulación-frecuencia compite con él. Los métodos más precisos y versátiles incluyen la utilización de láseres de femtosegundos combinados con contaje de fotones, como en el método de suma de frecuencia (*up-frequency*). En la exposición se hará un estudio crítico de los métodos más adecuados para realizar las medidas y se mostrará un modelo de simulación de un problema real en la región IR con velocidades lentas (microsegundos).

Los canales de reacción naturales se pueden alterar para favorecer alguno o algunos por su interés preferente. En efecto, utilizando las interferencias entre diferentes caminos conectando el estado inicial y final se controla la transferencia de electrones entre esos estados. Existen varias propuestas para realizar el *control coherente* en estados excitados de átomos y moléculas. En la conferencia se expondrán los principios generales del control coherente u óptimo en el dominio de frecuencias, del tiempo y con pulsos formateados o diseñados a voluntad, siempre utilizando pulsos ultracortos. Se presentarán varios ejemplos actuales del control de procesos.

FOTOQUÍMICA MOLECULAR EN FASE GAS. EL CASO DE VARIAS REACCIONES RELEVANTES EN QUÍMICA ATMOSFÉRICA QUE ILUSTRAN LA IMPORTANCIA DE LA INTERACCIÓN TEORÍA-EXPERIMENTO

M. González,[a] I. Miquel,[a] R. Sayós,[a] P. A. Enríquez,[b] J. Guallar,[b] I. Antón,[b] M. P. Puyuelo[b]

a) Dept. de Química Física i Centre Especial de Recerca en Química Teòrica, Univ. de Barcelona i Parc Científic de Barcelona. e-mail: miguel.gonzalez@ub.edu
b) Departamento de Química, Univ. de La Rioja. e-mail: pilar.puyuelo@dq.unirioja.es

C. INVITADA-2

11:30 h

En esta conferencia se abordará, preferentemente desde la doble perspectiva teórica y experimental, los avances más recientes producidos en el estudio de las reacciones atmosféricas que se indican a continuación.

Las especies químicas metaestables juegan un importante papel en química y, en particular, en la alta atmósfera terrestre, donde el átomo de nitrógeno en el primer estado electrónico excitado, $N(^2D)$, es la segunda especie con mayor concentración. Asimismo, la reacción entre el $N(^2D)$ y el O_2 parece controlar la producción de NO en la termosfera y puede ser una fuente eficiente de moléculas de NO muy excitadas vibracionalmente. A pesar del interés que presenta esta reacción, sólo recientemente ha sido posible clarificar el estado electrónico en el que se forma el átomo de oxígeno resultante ($N(^2D) + O_2 \rightarrow NO + O$), que se produce en el estado electrónico fundamental, $O(^3P)$. Este hecho permite la formación de NO con un elevado grado de excitación interna. Además, los estudios teóricos realizados sugieren que esta reacción domina sobre el *quenching* electrónico puramente físico ($N(^2D) + O_2 \rightarrow N(^4S) + O_2$).

Por otra parte, la reacción del oxígeno atómico en el primer estado excitado, $O(^1D)$, con hidrocarburos y, en particular, con el metano, que es el hidrocarburo más abundante en la atmósfera, es una fuente importante de OH estratosférico, que está implicado en la degradación natural del ozono a través del ciclo catalítico OH-HO_2. Recientemente, se ha llevado a cabo el primer estudio teórico de la reacción $O(^1D) + CH_4 \rightarrow OH + CH_3$ desde primeros principios, llegando a describir de forma satisfactoria su dinámica. Las reacciones de $O(^1D)$ con hidrocarburos también se han estudiado en nuestro laboratorio ($O(^1D) + CH_4$, C_2H_6, C_3H_8, C_2H_4), mediante un sistema de fotólisis láser ($O(^1D)$ generado vía fotodisociación de N_2O a 193 nm) con detección del radical OH empleando fluorescencia inducida por láser (LIF). La técnica LIF, en este caso con resolución Doppler, también se ha utilizado para determinar propiedades que implican magnitudes relevantes de carácter vectorial en las reacciones $O(^1D) + CH_4$, C_2H_6.

Agradecimientos. Los miembros del equipo agradecen el apoyo recibido del Ministerio de Educación y Ciencia (ref. BQU2002-04269-C02), Generalitat de Cataluña (refs. 2001SGR 00041, 2003XT 00068), Universidad de La Rioja y Centro de Supercomputación y Comunicaciones de Cataluña (C4-CESCA/CEPBA).

ESTUDIO DINÁMICO DE LA COMPLEJACIÓN DE PIRONINAS CON β-CICLODEXTRINA MEDIANTE ESPECTROSCOPIA DE CORRELACIÓN DE FLUORESCENCIA

W. Al-Soufi,[a] M. Novo,[a] B. Reija,[a] C. A. M. Seidel[b]

a) Dpto. Química Física, Facultade de Ciencias, Universidade de Santiago de Compostela, Campus Universitario, 27002 Lugo, España. e-mail: alsoufi@lugo.usc.es
b) Lehrstuhl für MolekularePhysikalische Chemie, Heinrich-Heine Univ. Düsseldorf, Universitätsstraße 1, D-40225 Düsseldorf, Alemania.

Para comprender y controlar el funcionamiento de los sistemas supramoleculares es necesario poseer un profundo conocimiento de su dinámica a nivel molecular. En este trabajo se presenta la Espectroscopia de Correlación de Fluorescencia (FCS) como una poderosa herramienta para estudiar la dinámica supramolecular con sensibilidad de moléculas individuales. El sistema modelo elegido es el complejo de inclusión formado entre las pironinas Y y B y la β-ciclodextrina (β-CD), cuyo estudio termodinámico ha sido recientemente publicado.[1]

Se han medido curvas de correlación de fluorescencia en el intervalo temporal desde picosegundos hasta segundos para las pironinas en función de la concentración de β-CD. El análisis global «dirigido» de dichas curvas mediante un modelo teórico desarrollado para el sistema en estudio permite obtener los tiempos de vida de fluorescencia, los coeficientes de difusión de las pironinas libres y complejadas y las constantes de velocidad que describen la dinámica de complejación, todo ello en un único experimento.

Los resultados obtenidos mediante FCS muestran que la estabilidad de los complejos viene determinada por la velocidad de disociación. Las constantes de velocidad de asociación son muy similares para los dos complejos y se encuentran entre las mayores de las obtenidas para este tipo de sistemas, aunque su valor está muy por debajo del correspondiente a un control por difusión. La descripción de la asociación/disociación como procesos de dos etapas que incluyen la formación de un complejo de encuentro permite identificar la reacción unimolecular de inclusión como etapa limitante de la velocidad del proceso de asociación. Simulaciones realizadas para el proceso de inclusión sugieren que la velocidad está controlada por factores estéricos y permiten determinar dimensiones moleculares críticas.

Por otra parte, los coeficientes de difusión obtenidos para las pironinas libres y para los complejos siguen dependencias con la masa molecular que se corresponden con las observadas para especies químicas similares.

Agradecimientos. W. Al-Soufi y M. Novo agradecen a la Xunta de Galicia las ayudas recibidas durante su estancia en la Universidad Heinrich-Heine de Düsseldorf. C. A. M. Seidel agradece la financiación del Bundesministerium für Bildung, Forschung und Technologie (BioFuture Grant 0311865). B. Reija agradece la beca FPU del Ministerio de Educación y Ciencia.

C. ORAL-1
12:00 h

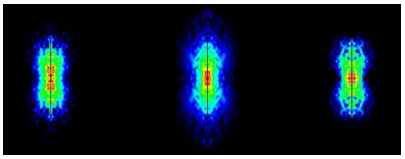
[1] B. Reija, W. Al-Soufi, M. Novo, J. Vázquez Tato, *J. Phys. Chem. B* **2005,** *109,* 1364.

ULTRAFAST PHOTOFRAGMENTATION DYNAMICS OF GAS PHASE POLYATOMIC MOLECULES

R. de Nalda, J. G. Izquierdo, L. Bañares

Dept. de Química Física, Facultad de Química, Univ. Complutense, 28040 Madrid, Spain.

Although at first sight photofragmentation of polyatomic molecules would seem simple, their ultraviolet (UV) photodissociation dynamics is extraordinarily complex due to the great number of electronically excited states involved, including highly excited Rydberg states, and of several possible bond-breaking pathways. In the last years, the photodissociation of many polyatomic molecules, and in particular halocarbons, have been studied by means of nanosecond lasers in combination with multiphoton ionization and time-of-flight spectrometric techniques and ion imaging. However, the use of nanosecond lasers has not been able to resolve the real time dynamics since, in most cases, the fragmentation occurs in a subpicosecond time scale. The use of femtosecond laser pulses in combination with the pump-probe technique has been applied in many laboratories to elucidate the femtosecond photodissociation dynamics of polyatomics. However, the existence of multiphoton processes and the possibility of fragmentation in both the neutral and ionic ladders makes it difficult to interpret the measured time-of-flight and time-resolved spectra. Lately, a good understanding of the photodissociation mechanisms involved for such molecules has become particularly important, since it has been proposed theoretically that the fragmentation dynamics can be controlled, favouring the yield of a given fragment, by shaping the femtosecond laser pulses employed to induce the photolysis, and the experimental confirmation of this control schemes has been achieved by means of evolutionary algorithms and femtosecond lasers. Femtosecond velocity map ion imaging has proved to be an ideal technique to obtain the recoil energy and angular distribution of the fragments and to distinguish multiple photoexcitation and fragmentations pathways leading to the same ionic fragment. In the present work, the ultrafast multichannel photofragmentation dynamics of gas phase polyatomic molecules have been studied by means of femtosecond laser pulses in combination with molecular beam and velocity map ion imaging techniques. First results on the prototypic CH_2BrCl and CH_2ClI molecules obtained upon double irradiation with two laser pulses of $\approx$ 80 fs duration at 400 nm and 266 nm in a pump-and-probe scheme will be presented. The possibilities of control of fragmentation —selective bond-breaking— in this and similar molecular systems will be discussed.



Br^+ fragment Abel-inverted images from CH_2BrCl at three different time delays between the 266 nm and 400 nm femtosecond laser pulses.

C. ORAL-2

12:15 h

FOTOTRANSFERENCIAS PROTÓNICAS EN EL DÍMERO DEL 7-AZAINDOL

J. Catalán, J. L. García de Paz

Dept. de Química Física Aplicada, Univ. Autónoma de Madrid, 28049 Cantoblanco, Madrid, España.

El comportamiento fotofísico del dimero, por doble enlace de hidrógeno, del 7-azaindol[1] será comentado haciendo especial hincapié en el limitado conocimiento que sobre esta fotofísica se tiene después de 35 años de intensa labor de investigación. Esta visión choca frontalmente con la extendida visión entre eminentes científicos del área que opinan que la fotofísica del dimero del 7-azaindol esta totalmente entendida y por lo tanto ha dejado de tener un interés prioritario.

La importancia que la fotofisica del proceso por doble transferencia protónica tiene como modelo trasladable al comportamiento de los pares de bases del ADN y sus posibles consecuencias mutacionales[2] también será comentada.

C. ORAL-3

12:30 h

[1]C. A. Taylor, M. A. El-Bayoumi, M. Kasha, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **1969,** *63,* 253.
[2]M. F. Goodman, *Nature* **1995,** *278,* 237.

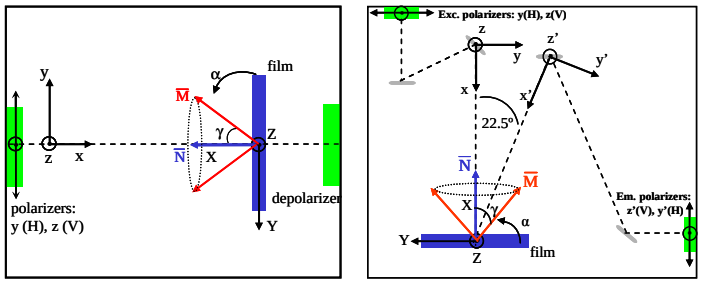
APLICACIÓN DE LUZ LINEALMENTE POLARIZADA PARA LA DETERMINACIÓN DE LA ORIENTACIÓN DE MOLÉCULAS ORGÁNICAS ADSORBIDAS EN SISTEMAS LAMINARES

F. López Arbeloa, V. Martínez, I. López Arbeloa

Dept. de Química Física, Univ. del País Vasco-EHU, Apartado 644, 48080 Bilbao, España. e-mail: qfploarf@lg.ehu.es

En los últimos años, se ha producido un importante auge en el desarrollo de nuevos dispositivos fotoelectrónicos. Muchos de estos sistemas se basan en la encapsulación de moléculas fotofuncionales orgánicas en sistemas generalmente inorgánicos nanoestructurados, que inducen una orientación preferencial a las moléculas fotosensibles. Destacar en este sentido, las estructuras laminares del tipo de las arcillas que permiten disponer de una distribución bidimensional de las moléculas huésped. Una ordenación macroscópica de láminas de arcillas pueden obtenerse mediante la fabricación de películas delgadas soportadas en portas de vidrio mediante la técnica de recubrimiento por giro.[1]

El objetivo de este trabajo es desarrollar, mediante técnicas espectroscópicas de absorción UV/Vis y fluorescencia con luz polarizada, metodologías para la determinación de la orientación de colorantes orgánicos adsorbidos en láminas de arcillas. Ambas metodologías se basan en las diferencias observadas en los espectros de absorción o emisión fluorescente registrados para dos planos de luz polarizada ortogonales entre sí (horizontal y vertical) y ortogonales a la dirección de propagación de la luz (Figura).



Montaje experimental para el registro de los espectros de absorción UV/Vis (izquierda) y fluorescencia (derecha) con luz linealmente polarizada en películas soportadas.

A partir de la evolución de la razón dicroica, determinada por la relación de los espectros registrados para los dos planos de luz polarizada, con el ángulo de giro de las películas soportadas (α) se puede evaluar el ángulo de inclinación del momento dipolar de transición del colorante respecto a la normal de la película (γ). Ambos métodos da idénticos resultados, confirmando la viabilidad de estas técnicas para la determinación de orientaciones en sistemas laminares.

Agradecimientos. Trabajo subvencionado por MEC (MAT2004-04643-C03-02).

1. V. Martínez, F. López Arbeloa, J. Bañuelos, T. Arbeloa, I. López Arbeloa, *Langmuir* **2004,** *20,* 5717.

2. V. Martínez, F. López Arbeloa (enviado a publicar).

SURFACE PHOTOCHEMISTRY: PHOTODEGRADATION OF BENZOPHENONE ADSORBED ONTO MCM-41, SILICALITE, REVERSED PHASE AND DIFFERENT POROUS SILICAS

L. F. Vieira Ferreira,[a] I. Ferreira Machado,[a] T. J. F. Branco,[a] J. P. Da Silva[a,b]

a) Centro de Química-Física Molecular, Instituto Superior Técnico, Av. Rovisco Pais 1049-001 Lisboa.
b) FCT, Univ. do Algarve, Campus de Gambelas, 8000 Faro. Portugal.
e-mail: LuisFilipeVF@ist.utl.pt

In order to gain more information regarding photochemical processes in heterogeneous environments (opaque or powdered samples) a considerable scientific effort was made in spectroscopic and kinetic studies of organic molecules adsorbed onto different solid substrates with relevance for the use of time-resolved methodologies, i.e., time resolved luminescence and transient absorption spectroscopies.[1]

The solid support can deeply affect or even control the photochemistry of an adsorbed probe. Supramolecular studies of probes within cavities of calixarenes[2] and other powdered solid hosts were recently reported by our group, using diffuse reflectance techniques.

Here, we report a laser-induced room temperature luminescence study of argon purged solid powdered samples of benzophenone adsorbed onto two channel type structures (MCM-41 and Silicalite) and also onto two different reversed phase silicas, RP-18 and RP-8, which revealed the existence of a novel emission in contrast with the one of benzophenone adsorbed on 60 Å and 22 Å pore silicas, where mainly triplet emission occurs. This novel emission was identified as the fluorescence of the ketyl radical of benzophenone, which is formed as the result of a hydrogen atom abstraction reaction of the triplet excited benzophenone from the linear alkyl groups of the surface of the silicas. Such emission does not exist for benzophenone adsorbed onto 60 Å and 22 Å pore silicas.

Triplet-triplet absorption of benzophenone was detected (with the use of a diffuse reflectance laser flash photolysis set-up) in all substrates under study,[1,2] but very important differences in the transient species depending on the host were observed and will be reported here.

C. ORAL-5
13:00 h

[1] a) A. M. Botelho do Rego, L. F. Vieira Ferreira, in *Handbook of surfaces and interfaces of materials*, Vol. 2, Ed. H. S. Nalwa, Academic Press, Chap. 7, 2001, 275-313. b) L. F. Vieira Ferreira, T. J. F. Branco, A. M. Botelho do Rego, *Chem. Phys. Chem.* **2004,** *5,* 1.

[2] a) L. F. Vieira Ferreira, M. R. Vieira Ferreira, J. P. Da Silva, I. F. Machado, A. S. Oliveira, J. V. Prata, *Photochem. Photobiol. Sci.* **2003,** *2,* 1002. b) L. F. Vieira Ferreira, M. R. Vieira Ferreira, A. S. Oliveira, T. J. F. Branco, J. V. Prata, J. C. Moreira, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2002,** *4,* 204. c) L. F. Vieira Ferreira, I. F. Machado, A. S. Oliveira, M. R. V. Ferreira, J. P. Da Silva, J. C. Moreira, *J. Phys. Chem. B* **2002,** *106,* 12584.

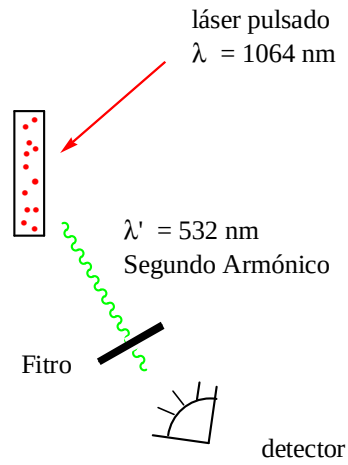
DERIVADOS DE ZEOLITAS Y COMPLEJOS DE CICLODEXTRINA EN ÓPTICA NO LINEAL. GENERACIÓN Y CUANTIFICACIÓN DEL SEGUNDO ARMÓNICO GENERADO EN MUESTRAS SÓLIDAS EN FORMA DE POLVO

J. L. Bourdelande,[a] U. Balducci,[a] J. R. Herance,[a] J. Hernando,[a] J. Marquet,[a] H. García,[b] E. Peris[b]

a) Unitat de Química Orgànica, Dept. de Química, Univ. Autónoma de Barcelona, Bellaterra, 08192 Barcelona. e-mail: joseluis.bourdelande@uab.es
b) Instituto de Tecnología Química CSIC-UPV, Univ. Politécnica de Valencia, Avda. de los Naranjos s/n, 460022 Valencia.

Una de las propiedades más valoradas en el campo de la Óptica No Lineal es la Generación de Segundo Armónico (GSA), proceso que permite duplicar la frecuencia de una radiación por interacción con un medio material. La manifestación de este efecto requiere una alta ordenación de las moléculas que pueden inducirlo. Los compuestos que forman grandes cristales cumplen tal requerimiento y han sido objeto de un amplio estudio. Por el contrario, otras substancias que tienen sus moléculas ordenadas pero que generan pequeños cristales o se presentan en forma de polvo han sido muy poco estudiados hasta el momento.[1]

En nuestro laboratorio hemos adaptado el accesorio de reflactancia difusa del equipo de Fotólisis de Destello para cuantificar el segundo armónico (532 nm) generado por muestras sólidas en forma de polvo cuando son iluminadas por pulsos de láser de 1064 nm (Figura). Hemos estudiado con éxito varios compuestos sólidos,[2] entre ellos algunos complejos de ciclodextrina y derivados de zeolitas. Tanto las ciclodextrinas como las zeolitas han inducido un cierto orden en la distribución de las moléculas que están ocluidas en su interior. En ambos casos los derivados son eficientes generadores de segundo armónico. En las zeolitas se manifiesta un segundo efecto que provoca un aumento de la eficiencia de GSA al aumentar el número de pulsos de luz incidentes, sugiriendo una novedosa ordenación inducida por luz.



C. ORAL-6
13:00 h

[1]S. K. Kurtz, T. T. Perry, *Journal of Applied Physics* **1968,** *39,* 3798.
[2]J. R. Herance, D. Das, J. Marquet, J. L. Bourdelande, H. García, *Chemical Physics Letters* **2004,** *395,* 186.

BARNICES DE CURADO ULTRAVIOLETA APLICADOS A LA INDUSTRIA DEL MUEBLE

M. Á. Tobías

Barpimo, San Fernando 116, Aptdo. 12, 26300 Nájera (La Rioja); e-mail: matobias@barpimo.com

Dentro de los barnices empleados en la industria de la madera, destacan los barnices de secado ultravioleta. Este tipo de barnices se caracteriza por su rapidez de secado lo que ha permitido una alta productividad en la industria del mueble. Tradicionalmente, la industria del mueble ha empleado barnices de secado físico, productos nitrocelulósicos, y poliuretánicos, basados en la reacción entre isocianatos y resinas alquídicas, estos sistemas de barnizado conllevan unos tiempos de espera excesivos para la demanda de productividad actual, y unos parámetros de emisión de COV's que exceden los niveles permitidos por la nueva reglamentación (Directiva 1999/13/CE europea y Directiva 2004/42/CE española) que entra en vigor en 2007.

Los barnices de curado ultravioleta permiten una reducción de los tiempos del proceso de barnizado y una reducción y en muchos casos eliminación total de emisión de COV's. Este tipo de barnices en sus comienzos estaban basados en resinas de poliésteres insaturados, en la actualidad este tipo de resinas están dejando paso a las acrílicas. Las resinas acrílicas aportan ventajas en los sistemas de aplicación y mejores prestaciones del producto acabado que las de poliéster. Fundamentalmente las resinas acrílicas se pueden clasificar en resinas poliéster-acrílicas, uretano-acrílicas y epoxi-acrílicas. El formulador de barnices UV las combina según las prestaciones finales del producto, ya que es difícil que una única resina aporte las propiedades demandadas. Dentro de la formulación del barniz hay que destacar el papel de los monómeros acrílicos de distinta funcionalidad los cuales aportan características propias (dureza, elasticidad, flexibilidad, etc.) y complementan a las resinas en el resultado final.

Para llevar a cabo la polimerización de la resina y del monómero, el formulador debe seleccionar el fotoiniciador o combinación de fotoiniciadores que mejor se ajusten a sistema de secado de cada instalación. Los fotoiniciadores son los encargados de iniciar la reacción de polimerización cuando el barniz recibe la luz ultravioleta, la reacción se lleva a cabo en unos segundos. Existen gran variedad de fotoiniciadores, con distintos mecanismos de reacción y propiedades.

El resto de componentes de la formulación de un barniz ultravioleta no dejan de ser menos importantes pero tienen una mayor relación con el aspecto final de barniz aplicado, matizantes, aditivos, agentes lijantes, cargas, pigmentos y disolventes completan la fórmula.

Dos de los aspectos más importantes a la hora de formular un barniz son la instalación de barnizado y el soporte al que va destinado. La formulación del barniz estará condicionada al sistema de barnizado y a los parámetros de la instalación del cliente, tiempos de aireación del barniz, potencia y disposición de las lámparas, tipo y naturaleza de las piezas son algunos de los datos que debe recopilar el formulador antes de iniciar el desarrollo del barniz.

SOLAR PHOTOCHEMICAL WATER DISINFECTION FOR ISOLATED RURAL COMMUNITIES

Guillermo Orellana

Laboratory of Applied Photochemistry, Dept. of Organic Chemistry, Faculty of Chemistry, Univ. Complutense de Madrid, 28040 Madrid, Spain. e-mail: orellana@quim.ucm.es

Among novel ecological water disinfection techniques, the combination of sunlight and a photosensitizer might be a promising option for areas with insufficient infrastructure but high yearly sunshine. Singlet oxygen (abbreviated $^1O_2$) can be generated by energy transfer from electronically excited sensitisers to ground state dioxygen. This short-lived species is known to inactivate bacteria efficiently, since one or more $^1O_2$-reactive groups can be found in proteins, lipids and nucleic acids.[1,2]

Based on their quantum yield of $^1O_2$ generation upon illumination with blue light (0.5 in water, 1.0 in CH_3OH),[3] we have selected sensitizers from the Ru (II)-polypyridyl family such as tris(4,7-diphenyl-1,10-phenanthroline)-ruthenium (II) (**RDP^{2+}**) and tris(1,10-phenanthrolinyl-4,7-bis(benzene-sulfonate)ruthenate (II). In order to remove the sensitizer after its photodynamic action (microorganism inactivation), we have attached these metal complexes to suitable polymer supports, particularly porous silicone and cationic derivatives of nylon, poly(vinylidene difluoride) and paper. The excited state lifetimes of the *supported* dyes in O_2-free water (0.2–4 µs) and their corresponding O_2 quenching rate constants (0.2 to $6 \cdot 10^9\,M^{-1}\,s^{-1}$) have been determined. Singlet oxygen photogeneration in heterogeneous phase were evaluated using both $^1O_2$ scavengers and the characteristic $^1O_2$ NIR emission via time-resolved laser techniques. Using the latter method, $^1O_2$ lifetimes of 3–33 µs have been found.

Water samples for disinfection assays have been prepared by supplementing sterile water with *E. coli* (Gram−) or *Enterococcus faecalis* (Gram+). Efficient bacterial inactivation under vis light has been observed with the **RDP^{2+}**/silicone system, for which a rate of cell inactivation by $^1O_2$ up to $1.1 \cdot 10^5$ CFU $h^{-1}\,l^{-1}$ was measured.[4,5] The system has been scaled up for the daily disinfection of 20–50 l of water under solar irradiation (*see* Figure). Whith this aim, prototype reactors have been constructed using 1 m^2 compound parabolic collectors (AoSol, PT). Dyed silicone strips have been fixed into the glass tubes using two different configurations. Disinfection efficiencies will be reported and discussed in this presentation.

Acknowledgements. This work has been possible thanks to the enthusiasm and efforts of a number of collaborators in my research group: **Prof. D. García Fresnadillo, Dr. M.E. Jiménez-Hernández, Dr. P. Ramiro, Dr. D.E. Wetzler and graduate students M.L. Contreras, F. Manjón, F. Méndez, J. Navalón, O. Seco and L. Villén.** The assistance of Mrs. Y. Almonacid is also acknowledged. The author thank the Spanish Ministry of Science and Technology (PPQ2000-0778-C02), CAM (07M/0082/2000), Carburos Metálicos, S.A. and the European Union (ICA4-CT-2002-10001 and ICA3-CT-2002-10028), for supporting this project.

[1] I. Kruk, in *The Handbook of Environmental Chemistry,* Vol. 2, Part 1 (O. Hutzinger, Ed.), Springer, Berlin-Heidelberg, 1998; pp. 89-138.

[2] A. Hergueta, M. E. Jiménez-Hernández, E. Oliveros, F. Montero, G. Orellana, *J. Phys. Chem. B* **2002,** *106,* 4010.

[3] a) D. García-Fresnadillo, Y. Georgiadou, G. Orellana, A. M. Braun, E. Oliveros, *Helv. Chim. Acta* **1996,** *79,* 1222. b) M. I. Gutiérrez, C. G. Martínez, D. García-Fresnadillo, A. M. Castro, G. Orellana, A. M. Braun, E. Oliveros, *J. Phys. Chem. A* **2003,** *107,* 3397.

[4] G. Orellana, M. E. Jiménez-Hernández, D. García-Fresnadillo, *Spanish Patent Appl.* 200302136.

[5] M. E. Jiménez-Hernández, F. Manjón, D. García-Fresnadillo, G. Orellana, *Solar Energy* **2005** (in the press).

APLICACIÓN DE SONDAS FLUORESCENTES AL ESTUDIO DE MATERIALES POLÍMEROS

Carmen Peinado

Instituto de Ciencia y Tecnología de Polímeros, CSIC C/ Juan de la Cierva 3, 28006 Madrid, Spain. e-mail: cpeinado@ictp.csic.es

C. INVITADA-4

17:30 h

La «observación» y estudio del entorno molecular de un compuesto de bajo peso molecular por medio de su fluorescencia ha tenido una extensa aplicación en Química, Medicina y Biología, representando un importante avance en la detección y estudio de procesos muy diversos. El desarrollo de sus aplicaciones en campos tan variados se debe a las numerosas ventajas que presenta esta técnica; entre las que cabe citar su *elevada sensibilidad y selectividad;* además de tratarse de un *método no destructivo* que permite el análisis *in situ* a temperatura ambiente. En concreto, en el área de Polímeros, la aplicación de la fluorescencia ha permitido analizar diferentes problemas cuya investigación resultaba difícil de abordar.

El método más empleado para obtener información en un sistema polimérico consiste en utilizar *sondas fluorescentes* de bajo peso molecular, libres o bien ancladas covalentemente a la cadena de polímero. Se han publicado numerosas revisiones[1] en las que se muestra el potencial de la aplicación de los métodos basados en la fluorescencia en la Ciencia de Polímeros. La relación de los diversos fenómenos y propiedades de sistemas poliméricos investigados mediante el uso de la técnica de fluorescencia es muy extensa: transiciones de primer y segundo orden, distancias extremo-extremo, cristalinidad, asociaciones, agregaciones en disolución acuosa de polielectrólitos y polímeros solubles en agua con cadenas hidrófobas, miscibilidad de mezclas, transferencia de energía, etc.

En los últimos años, la sensibilidad de las sondas fluorescentes a las variaciones de polaridad, viscosidad o volumen libre del microentorno ha permitido ampliar su campo de aplicación al seguimiento de otro tipo de procesos, tales como *reacciones de polimerización, absorción de agua y degradación de materiales polímeros.*[2]

[1] P. Bosch, F. Catalina, T. Corrales, C. Peinado, *Chem. Eur. J.* **2005,** *11,* 1.

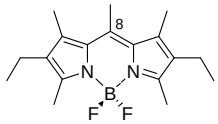
[2] C. Peinado, E. F. Salvador, T. Corrales, P. Bosch, F. Catalina, *J. Polym. Sci., A: Chem.* **2004,** *42,* 1227.

LÁSERES DE COLORANTE DE ESTADO SÓLIDO BASADOS EN ANÁLOGOS 8-POLIFENILÉNICOS DE PM567

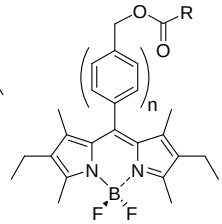
M. Álvarez,[a] F. Amat-Guerri,[b] A. Costela,[a] I. García-Moreno,[a] M. Liras,[b,c] R. Sastre[c]

a) Instituto de Química Física «Rocasolano», CSIC, Serrano 119, 28006 Madrid.
b) Instituto de Química Orgánica, CSIC, Juan de la Cierva 3, 28006 Madrid.
c) Instituto de Ciencia y Tecnología de Polímeros, CSIC, Juan de la Cierva 3, 28006 Madrid.

El desarrollo de láseres basados en un colorante orgánico incorporado a una matriz sólida es un tema de trabajo de gran interés y actividad porque tales láseres combinan las ventajas de los láseres de estado sólido con el amplio intervalo de sintonizabilidad y elevada eficiencia de los colorantes láser orgánicos.[1] Los colorantes difluoroborodipirrometenos (BODIPY's) se encuentran entre los más utilizados actualmente como emisores láser debido a su elevado rendimiento cuántico de fluorescencia y a su baja absorción triplete-triplete.[2] Nuestro grupo ha descrito la síntesis y las propiedades fotofísicas y láser (en fase líquida y en polímeros sólidos) de colorantes análogos del BODIPY comercial PM567 conteniendo una cadena polimetilénica en posición 8 de 1, 3, 5, 10 o 15 metilenos terminada en un grupo metacrilato polimerizable o en un grupo acetato (modelo).[3] Estos análogos funcionaron como láseres eficientes y fotoestables.



PM567



	n	R
P1ArAc	1	Me
P2ArAc	2	Me
P3ArAc	3	Me
P1ArMA	1	C(Me)=CH_2
P2ArMA	2	C(Me)=CH_2
P3ArMA	3	C(Me)=CH_2

Con el fin de analizar la influencia que sobre estas propiedades tendría la presencia en posición 8 de grupos aromáticos, en el presente trabajo se muestran la síntesis, el estudio fotofísico y el comportamiento láser (eficiencia y fotoestabilidad) en diferentes medios de unos nuevos colorantes BODIPY's con los mismos sustituyentes en posiciones 1 a 7 del anillo de indaceno, pero sustituidos en posición 8 por 1, 2 o 3 grupos *p*-fenileno terminados en un grupo metacrilato (**PnArMA**) o acetato (**PnArAc,** modelos de los anteriores). Como materiales hospedadores en estado sólido se utilizaron formulaciones poliméricas de diferente composición. Los colorantes modelo se disolvieron en diferentes matrices, mientras que los colorantes monoméricos se unieron covalentemente a las cadenas poliméricas, dando lugar a los correspondientes copolímeros y terpolímeros.

Agradecimientos. Trabajo financiado por el proyecto MAT2004-0463-C03-01 de la CICYT. M. Álvarez agradece una Beca predoctoral del MCyT y M. Liras un contrato Juan de la Cierva del MEC.

[1] A. Costela, I. García-Moreno, R. Sastre, *Handbook of Advanced Electronic and Photonic Materials and Devices,* H. S. Nalwa, Ed., Academic Press, San Diego, 2001, vol. 7, pp. 161-208.
[2] T. G. Pavlopuolos, *Prog. Quantum Electron.* **2002,** *26,* 193.
[3] A. Costela, I. García-Moreno, R. Sastre, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2003,** *5,* 4745.

C. ORAL-7
18:00 h

NUEVAS MATRICES ORGÁNICAS SILILADAS PARA LÁSERES DE COLORANTE ALTAMENTE FOTOESTABLES

D. del Agua,[a] O. García,[a] R. Sastre,[a] A. Costela,[b] I. García-Moreno[b]

a) Instituto de Ciencia y Tecnología de Polímeros, Juan de la Cierva 3, 28006 Madrid, España.
b) Instituto de Química-Física «Rocasolano», Serrano 119, 28006 Madrid, España.

La síntesis de nuevos materiales híbridos orgánico-inorgánicos dopados con colorantes láser tiene un enorme interés puesto que estos materiales resultan altamente atractivos como medio activo en láseres de colorante de estado sólido. Dichos materiales ofrecen la posibilidad de combinar una alta resistencia térmica, conferida por la parte inorgánica, con unas excelentes propiedades ópticas, de solubilidad y compatibilidad con el colorante, gracias a la parte orgánica. Sin embargo, presentan una serie de inconvenientes, tales como: lentitud y dificultad del proceso de su síntesis e inhomogeneidades en el índice de refracción. Una alternativa potencial para evitar estos problemas, manteniendo las buenas propiedades de los materiales orgánicos e inorgánicos, es el empleo de monómeros orgánicos que incorporen átomos de silicio en su estructura.[2]

Teniendo presente esta idea, estamos desarrollando nuevos materiales, para su uso como láseres de colorante en estado sólido, que incorporan colorantes como el Pirrometeno 567 y 597 (PM567 y PM597), disueltos en matrices copoliméricas de metacrilato de metilo (MMA) y metacrilato de propiltrimetoxisilano (TMSPMA) en diferentes proporciones. En el presente trabajo presentamos un estudio sobre el efecto que tiene la incorporación de átomos de silicio en la matriz frente a las propiedades de emisión láser de cada colorante, Algunos resultados se recogen en la siguiente tabla:

Parámetros láser para PM567 y PM597 incorporados en matrices de diferentes copolímeros (Bombeadas a 532 nm, 5,5 mJ a una velocidad de repetición de 10 Hz durante 100.000 pulsos)

Colorante	Matriz	Eficiencia (%)	Estabilidad (%)
	Cop (MMA/TMSPMA) 7/3	19,53	52,77
PM567 (1,5 mM)	Cop (MMA/TMSPMA) 5/5	15,20	69,66
	Cop (MMA/TMSPMA) 3/7	14,10	112,98
	Cop (MMA/TMSPMA) 7/3	25,57	137,93
PM597 (0,6 mM)	Cop (MMA/TMSPMA) 5/5	20,00	120,00
	Cop (MMA/TMSPMA) 3/7	12,15	178,23

(*) Intensidad láser después de 100.000 pulsos referido a la intensidad inicial I_0; $I_n(\%) = (I_n/I_0) \times 100$

Los resultados obtenidos hasta el momento, indican que a medida que se aumenta la concentración de silicio en la matriz se produce, para ambos colorantes, un aumento de la estabilidad láser mientras que se detecta una disminución en su eficiencia láser.

Agradecimientos. Trabajo financiado por el proyecto MAT 2004-0463-C03-01. David del Agua agradece su beca predoctoral a la CAM.

1. A. Costela, I. García-Moreno, C. Gómez, O. García, R. Sastre, *Appl. Phys. B* **2002,** *75,* 827.
2. A. Costela, I. García-Moreno, D. del Agua, O. García, R. Sastre, *Appl. Phys. Lett.* **2004,** *85,* 2160.

ESTEREOSELECTIVIDAD DURANTE LA FOTOSENSIBILIZACIÓN DE LA TIMIDINA Y DE LA 2′-DESOXIGUANOSINA POR EL KETOPROFENO

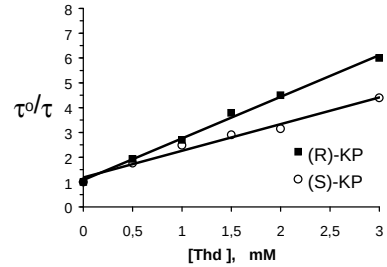
V. Lhiaubet-Vallet, S. Encinas, M. A. Miranda.

Instituto de Tecnología Química UPV-CSIC, Univ. Politécnica de Valencia, Avda de Los Naranjos, s/n, 46022 Valencia, España.

La posibilidad de interacción estereoselectiva entre un fármaco quiral y una biomolécula (o uno de sus constituyentes) es una información importante a la hora de estudiar sus propiedades fotosensibilizantes. Nuestro interés se centró sobre el ketoprofeno (KP), el antiinflammatorio no esteroideo más fototóxico del mercado comercializado como racémico y, recientemente, como el estereoisómero (*S*).[1]

La fotogenotoxicidad del KP se estudió anteriormente mediante sus propiedades fotosensibilizantes sobre el ADN.[2] Se observó la oxidación de las bases guaninas por mecanismos de Tipo I y II (transferencia electrónica y adición de oxígeno singlete, respectivamente) así como también la formación de dímeros de timidina por un mecanismo de transferencia de energía triplete-triplete. La irradiación ultravioleta de timidina (Thd) en presencia de KP racémico condujo a la dimerización de las bases y a una ciclación de tipo Paternò-Büchi dando lugar a la formación de los oxetanos ketoprofeno-timidina (KP-Thd).[3]

En esta comunicación se presentará el estudio por fotólisis de destello láser de la desactivación del triplete del (*R*)- y del (*S*)-KP por Thd y 2′-desoxiguanosina. En ambos casos se observó una estereoselectividad (Figura), ya que el (*R*)-KP se desactiva más eficientemente que su antípoda (*S*). En presencia de 2′-desoxiguanosina, la formación del radical cetilo ($\lambda_{max} = 545$ nm) del KP está de acuerdo con este resultado, siendo mayor la proporción del radical para el enantiómero (*R*).



Desactivación estereoselectiva del ketoprofeno por timidina

El análisis por HPLC-MS de las disoluciones de KP irradiadas en presencia de Thd demostró la formación de dímeros de timidina, así como de los oxetanos de KP-Thd y DKP-Thd (DKP = fotoproducto descarboxilado del KP). Cabe destacar que la proporción de los diastereoisómeros de los oxetanos KP-Thd varia en función del estereoisómero de KP utilizado, mientras que la proporción de los oxetanos DKP-Thd se mantiene. Este resultado revela que en el caso de los oxetanos DKP-Thd, la descarboxilación antecede la reacción de Paternò-Büchi.

Agradecimientos. Este estudio fue subvencionado por el MEC (proyecto CTQ2004-03811 y beca Postdoctoral a VLV).

[1]J. de la Cuadra Oyanguren, M. Navarro Gosálbez, Boletín de la 16ª Reunión del Grupo Español de Fotobiología, 2003.

[2]V. Lhiaubet, N. Paillous, N. Chouini-Lalanne, *Photochem. Photobiol.* **2001,** *74,* 670.

[3]S. Encinas, N. Belmadoui, M. J. Climent, S. Gil, M. A. Miranda, *Chem. Res. Toxicol.* **2004,** *17,* 857.

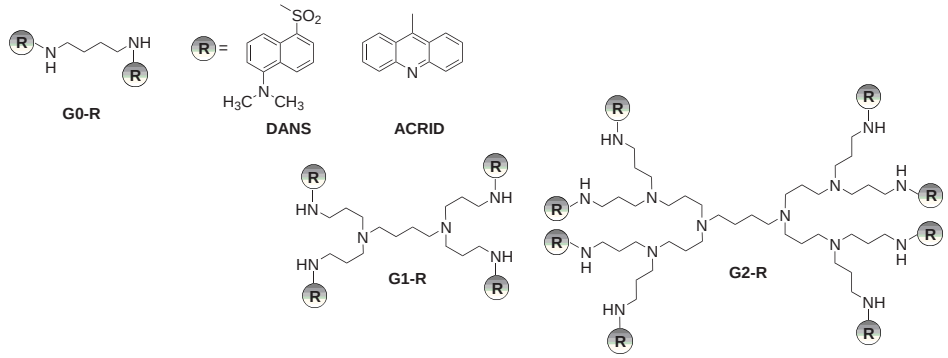
SÍNTESIS Y ESTUDIO FOTOFÍSICO DE DENDRÍMEROS FLUORESCENTES Y SU APLICACIÓN COMO SENSORES DE pH

M. M. Villavieja, P. Bosch, T. Corrales

Instituto de Ciencia y Tecnología de Polímeros CSIC, Dept. de Fotoquímica, Juan de la Cierva 3, 28006 Madrid. e-mail: mvillavieja@ictp.csic.es

Los dendrímeros son polímeros que poseen una arquitectura tridimensional hiperramificada y nanoestructurada, que puede ser controlada con precisión durante su síntesis. Presentan unas propiedades únicas que no tienen equivalente en las topologías lineales como son: monodispersidad, amplificación exponencial de grupos funcionales en la periferia y persistencia de forma y dimensiones a escala nanoscópica en función del peso molecular, lo que permite su aplicación en una gran variedad de sectores.[1] Recientemente se han sintetizado dendrímeros funcionalizados con grupos cromóforos fluorescentes en la periferia lo que permite su utilización como sensores fluorescentes en campos variados.[2]

En este trabajo se describe la síntesis y el estudio fotoquímico preliminar de varios dendrímeros fluorescentes, derivados de acridina y dansilo (Figura).



Estructuras de los cromóforos y dendrímeros funcionalizados

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 de dichos fluoróforos en disolventes orgánicos evaluándose sus propiedades como sensores de ácidos orgánicos. Los dendrímeros fluorescentes sintetizados han resultado ser sensibles a los cambios de polaridad y pH de su entorno, por lo que son moléculas susceptibles de ser empleadas como sensores de acidez y VOC's (volatile organic compounds).

Agradecimientos. Trabajo financiado por el proyecto GR/MAT/0714/2004 de la Comunidad de Madrid y MCyT (MAT2003-00119) Programa Ramón y Cajal. M. M. Villavieja agradece su beca predoctoral al MEC.

[1] P. Bosch, T. Corrales, *Revista de Plásticos Modernos* **2003,** *86,* 567.
[2] F. Vögtle, C. Gestermann, S. Kauffmann, V. Balzani, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121,* 12161.

Jueves 23 de junio

Resúmenes

Sesión de Mañana **31**

P-3. Towards a computer aided design of bio-mimetic light-driven molecular switches and motors 31

I-5. Intersecciones cónicas en la fotoquímica de compuestos orgánicos 32

I-6. Femtosecond inter- and intramolecular H-bonds and charge-transfer reactions in solution: direct observation of competitive ultrafast dynamics 33

I-7. Fluorescence resonance energy transfer and domain formation in membranes 34

O-11. Factores energéticos y estructurales en la transferencia de energía triplete-triplete 35

O-12. Conformational effects on the UV absorption spectra of tetrasilanes. Theoretical approaches 36

O-13. Fluorescencia dual en derivados de 4′-dimetilamino-estirildiacinas . . . 37

O-14. Conjugados fluorescentes para análisis de micotoxinas con polímeros de impronta molecular y sondas del microentorno 38

O-15. Nuevos lípidos fluorescentes para el estudio de la actividad anti-*Leishmania* de miltefosina 39

O-16. Tratamiento de aguas conteniendo contaminantes orgánicos persistentes mediante combinación de procesos de fotoxidación avanzada y biológicos (proyecto CADOX) 40

Sesión de Tarde **41**

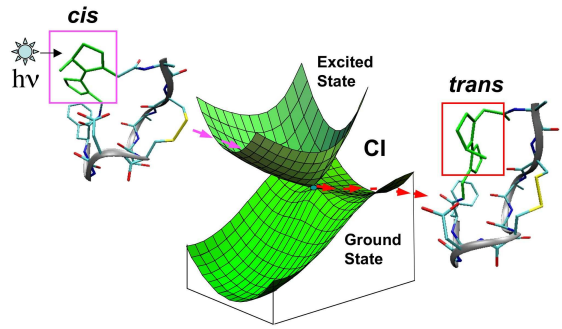
P-4. Reinterpretación de las propiedades luminiscentes de sistemas cromofóricos y su aplicación al diseño de sistemas lógicos moleculares . 41

TOWARDS A COMPUTER AIDED DESIGN OF BIO-MIMETIC LIGHT-DRIVEN MOLECULAR SWITCHES AND MOTORS

Massimo Olivucci

Università degli Studi di Siena, Italia.

Natural protonated Schiff bases (PSBs), such as the retinal chromophore of rhodopsin proteins, provide models for the design of artificial light-driven molecular devices or motors. Here we show how it has been possible to design and prepare a small set of such molecular devices through combined computational and experimental studies. We also show, focusing on one member of the set, how it has been possible to computationally design and characterize a photomodulable cyclic oligopeptide incorporating such bio-mimetic switch.



The photoinduced conformational change of the peptide is investigated by means of a quantum mechanics/molecular mechanics strategy (CASPT2//CASSCF/AMBER) recently implemented in our lab. The resulting photochemical reaction path, complemented by molecular dynamics computations, is used to describe the mechanism of transmission of the photoinduced torsional strain from the switch to the peptide. It is shown that such event occurs entirely after the excited state decay. It is also shown that the region connecting the switch to the peptide undergoes an asymmetric *ca.* 1 ps relaxation that prepares the peptide for conformational transition.

1. Design and Photochemical Characterization of a Biomimetic Light-Driven *Z/E* Switch, D. Sampedro Ruiz, A. Migani, A. Pepi, E. Busi, R. Basosi, L. Latterini, F. Elisei, S. Fusi, F. Ponticelli, V. Zanirato, M. Olivucci, *J. Am. Chem. Soc.* **2004,** *126,* 9349.

2. Mechanism of the Conformational Transition of a Photomodulable Peptide, T. Andruniow, S. Fantacci, F. De Angelis, N. Ferré, M. Olivucci, submitted.

3. A. Sinicropi, E. Busi, R. Basosi, L. Latterini, F. Elisei, S. Fusi, F. Ponticelli, V. Zanirato, M. Olivucci, in preparation.

INTERSECCIONES CÓNICAS EN LA FOTOQUÍMICA DE COMPUESTOS ORGÁNICOS

O. Castaño, L. M. Frutos, U. Sancho

Dept. de Química Física, Univ. de Alcalá, 28871 Alcalá de Henares, Madrid.
e-mail: obisd.castano@uah.es

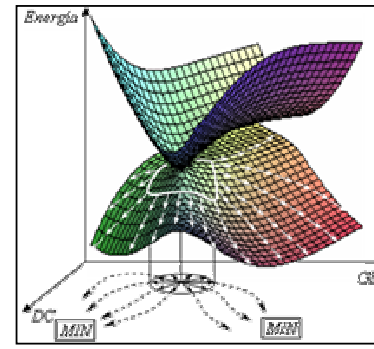
C. INVITADA-5

10:00 h

Numerosas reacciones fotoquímicas orgánicas transcurren a través de las denominadas transiciones diabáticas entre estados.[1] Estas transiciones entre estados de la misma multiplicidad de espín se producen en puntos o regiones de la superficie de energía potencial (SEP) en los cuales la forma de los potenciales involucrados (generalmente fundamental y excitado) tienen forma de doble cono, denominándose intersecciones cónicas.

Generalmente existe un intersección cónica de mínima energía (un punto sobre la SEP de cruce de mínima en energía) que controla el proceso fotoquímico, aunque eventualmente pueden existir varias de ellas[2] o incluso regiones continuas de cruce que controlan dicho proceso. En cualquier caso, un conocimiento detallado de las SEP es necesario para poder comprender el mecanismo del proceso fotoquímico. Así por ejemplo, el estudio de las propiedades del estado fundamental cerca de la intersección cónica nos permite predecir algo tan importante como la naturaleza de los fotoproductos de reacción (ver figura).

Se presentan el estudio de diversos ejemplos de reactividad en sistemas orgánicos en los que una o varias intersecciones cónicas son responsables del decaimiento al estado fundamental, y por lo tanto de la formación de fotoproductos.



Superficies de energía potencial entorno a un punto de cruce entre el estado fundamental y el excitado de la misma multiplicidad de espín (intersección cónica). Una forma de analizar los posibles fotoproductos de reacción es realizando caminos de mínima energía entorno al punto de cruce tomando como desplazamiento inicial una combinación lineal de los vectores acoplamiento diabático (DC) y diferencia de gradientes (GD) que definen el subespacio de no degeneración energética entre estados

Agradecimientos. Trabajo financiado por el proyecto BQU2003-07281 del Ministerio de Ciencia y Tecnología.

[1]Para un review reciente ver: A. Migani, M. Olivucci, *Conical Intersections: Electronic Structure, Dynamics and Spectroscopy,* Domcke, W., Yarkony, D. R., Köppel, H., Eds.; World Scientific: Singapore, 2004.

[2]L. M. Frutos, U. Sancho, O. Castaño, *Org. Lett.* **2004,** *6,* 1229.

FEMTOSECOND INTER- AND INTRAMOLECULAR H-BONDS AND CHARGE-TRANSFER REACTIONS IN SOLUTION: DIRECT OBSERVATION OF COMPETITIVE ULTRAFAST DYNAMICS

A. Douhal, M. Sanz, L. Tormo, L. Santos, A. Organero

Dept. de Química Fisica, Sección de Química, Facultad del Medio Ambiente, UCLM, 45071 Toledo, Spain. e-mail: abderrazzak.douhal@uclm.es

In this talk, we will report on the fs-observation of inter and intramolecular proton transfer ad charge transfer reactions in solution.[1,2,3] We have used fs up-conversion technique to study the reaction dynamics at different region of emission of selected systems in solution. The results show fs and ps components in the emission transients involving different structures and processes in the studied systems. We will discuss the significance of these times from the point of view of physics and chemistry, and their relevance to the photochemical behaviour of H-bonded systems.

Acknowledgements. This work was supported by the MCYT (Spain) and the JCCM through projects BQU-2001-4972E, MAT-2002-001829, and PAI-02-004.

C. INVITADA-6

10:30 h

[1] A. Douhal, M. Sanz, M. A. Carranza, J. A. Organero, L. Santos, *Chem. Phys. Lett.* **2004,** 394, 54.
[2] M. Sanz, A. Douhal, *Chem. Phys. Lett.* **2005,** *401,* 435.
[3] A. Douhal, M. Sanz, L. Tormo, J. A. Organero, *Chem. Phys. Chem.* In press.

FLUORESCENCE RESONANCE ENERGY TRANSFER AND DOMAIN FORMATION IN MEMBRANES

Manuel Prieto

Centro de Química-Física Molecular, IST, Lisbon, Portugal. e-mail: prieto@alfa.ist.utl.pt

C. INVITADA-7

11:30 h

The biological membrane is a microheterogeneous and complex system, where lateral heterogeneities (domains, i.e., non-random distribution of the constituent lipids and proteins) are present.

Fluorescence resonance energy transfer (FRET) is sensitive to distances in the nanometer scale, and thus is a powerful methodology to study these microdomains in membranes. In these systems the single Förster pair situation (a sole donor-acceptor distance) no longer exists, because donors have an ensemble of acceptors in their vicinity and the donor fluorescence decay becomes complex. We have recently studied model membrane systems using FRET methodologies (both heterotranfer and donor-donor energy migration), together with other photophysical approaches, namely fluorescence anisotropy and fluorescence quenching.

In addition to the gel-fluid phase separation, the more biologically relevant fluid-fluid phase separation that occurs in the presence of cholesterol will be discussed (the so-called liquid ordered and liquid disordered phases), as well as the sizes of rafts (aggregates of sphingomyelin, phosphatidylcholine and cholesterol), which are in this moment the most active research area in membrane biophysics. The study of the dynamics of phase separation upon the system perturbation, will be addressed.

The following subjects not specifically related to lipid-lipid interactions will also be described: i) protein-lipid interaction and the existence of the lipidic "annular region" around a protein, ii) the topologies of lipid-DNA complexes used in gene therapy.

Recent invited reviews, where references of the group work are described, are indicated below.

Agradecimientos. FCT (Portugal) is acknowledged.

1. R. Mateo, R. de Almeida, L. Loura, M. Prieto, in *Protein-lipid interaction,* Eds. J. M. Gónzalez-Ros, C. Reyes Mateo, J. Gómez Perez, J. Villalaín, Springer-Verlag, N. Y. (2005), (in press).

2. L. Loura, R. de Almeida, M. Prieto, in *Reviews in fluorescence,* Eds. C. Geddes, J. R. Lakowicz, Springer, N. Y. (ISBN: 0-387-23628-7), (2005).

FACTORES ENERGÉTICOS Y ESTRUCTURALES EN LA TRANSFERENCIA DE ENERGÍA TRIPLETE-TRIPLETE

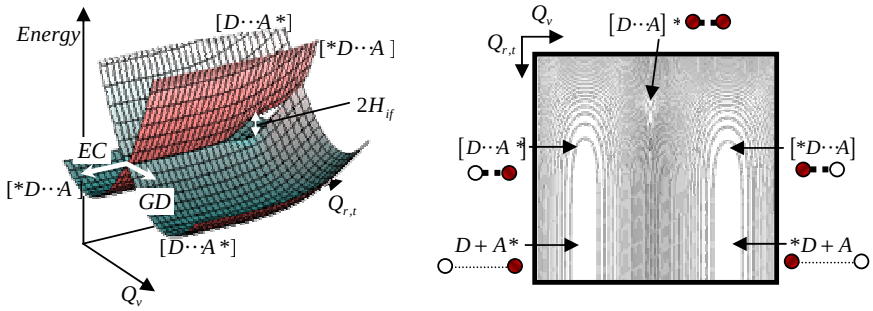
L. M. Frutos,[a] A. U. Acuña,[b] O. Castaño[a]

a) Dept. de Química Física, Univ. de Alcalá, 28871 Alcalá de Henares, Madrid. e-mail: luisma.frutos@uah.es
b) Instituto de Química Física «Rocasolano», C.S.I.C., Serrano 119, 28006 Madrid.

La transferencia de energía triplete-triplete (TET) es el paso determinante en las reacciones fotoquímicas fotosensibilizadas y, además, es de gran importancia en fotobiología. En estos procesos la molécula aceptora en el estado singlete fundamental (A) se excita a su estado triplete (A*) mediante interacción con el triplete donante (D*), a través de un mecanismo de doble intercambio electrónico: ${}^*D + A \rightarrow D +^* A$.

Para estudiar el proceso de transferencia de energía a nivel atómico es necesario conocer la topología de las superficies de energía potencial de los estados involucrados en el proceso, esto es, las superficies de las supermoléculas $[{}^*D \cdots A]$ y $[D \cdots {}^*A]$. Una vez que se dispone de un modelo adecuado de dichas superficies[1] (Figura) es posible analizar la importancia relativa de los factores geométricos y energéticos que controlan dicho proceso.

En esta comunicación se discuten los aspectos estructurales y energéticos que controlan la reacción de TET en medios condensados, poniendo especial atención en procesos no verticales, en los cuales la conformación del aceptor en el estado triplete es muy diferente de la del estado singlete fundamental. Con este propósito se describen y comparan diferentes métodos y algoritmos que se han desarrollado para la construcción de las correspondientes superficies de energía potencial, así como la utilización de éstas para el análisis de los factores que condicionan la reacción de TET.



Superficies de Energía Potencial para los estados $[{}^*D \cdots A]$ y $[D \cdots {}^*A]$, en función de las coordenadas internas del donante y aceptor (Q_v) y de las coordenadas de posición relativa entre ambas moléculas ($Q_{r,t}$) (izq.). Se muestra también el estado más bajo en energía (dcha.) en función de dichas coordenadas

Agradecimientos. Trabajo financiado por los proyectos BQU2003-07281 y BQU2003-04413 (MEyC).

[1] L. M. Frutos, O. Castaño, J. L. Andrés, M. Merchán, A. U. Acuña, *J. Chem. Phys.* **2004,** *120,* 1208.

C. ORAL-11
12:00 h

CONFORMATIONAL EFFECTS ON THE UV ABSORPTION SPECTRA OF TETRASILANES. THEORETICAL APPROACHES

M. C. Piqueras, R. Crespo

Dept. de Química Física, Univ. de València, Dr. Moliner 50, 46100 Burjassot, Spain. e-mail: Raul.Crespo@uv.es

Spectroscropic properties of polysilanes have been of considerable interest because of their striking electronic absorption in the near UV region.[1] Tetrasilanes are model systems for the analysis of the conformational effects on the electronic spectra of the oligomers and related polymers.[2] To get better insight into the spectroscopic properties displayed by these systems, several methodologies have been applied.[3] In this context, Density Functional Theory (DFT) has been remarkably successful at computing a variety of ground state properties of many compounds. Time-Dependent DFT (TD-DFT) offers an excellent possibility to the calculation of vertical electronic excitations[4] at a rigorous and less expensive way than other high level ab initio methods as Multiconfigurational Second-Order Perturbation Theory (MS-CASPT2).

This presentation will review our work in the field of electronic excitation in tetrasilanes. The theoretical interpretation of the low-lying excited states of tetrasilanes will be based on time dependent Density Functional Theory (TD-DFT) approach and on high level ab initio MS-CASPT2 calculations. The performance and reliability of the methodological approach is analized and discuss on the basis of the calculated and experimental values. We also analize and assign the observed absorption bands.

Acknowledgment. Financial support from Generalitat Valenciana, MEC and European Commission is gratefully acknowledged.

C. ORAL-12

12:15 h

[1] R. D. Miller, J. Michl, *Chem. Rev.* **1989,** *89,* 1359.

[2] M. C. Piqueras, M. Merchan, R. Crespo, J. Michl, *J. Phys. Chem. A* **2002,** *106,* 9868.

[3] M. C. Piqueras, R. Crespo, J. Michl, *J. Phys. Chem. A* **2003,** *107,* 4661.

[4] M. C. Piqueras, R. Crespo in *Organosilicon chemistry VI – From molecules to materials,* N. Auner (ed.), Wiley, in press.

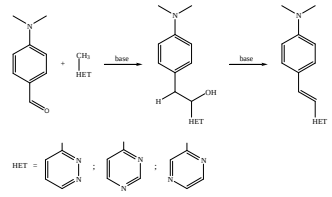
FLUORESCENCIA DUAL EN DERIVADOS DE 4′-DIMETILAMINO-ESTIRILDIACINAS

V. Martín, P. Bosch, C. Peinado

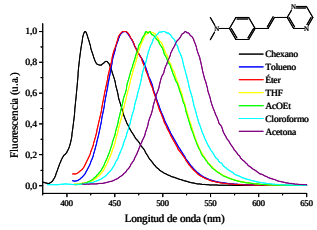
Instituto de Ciencia y Tecnología de Polímeros, CSIC C/ Juan de la Cierva 3, 28006 Madrid. e-mail: vmartin@ictp.csic.es, pbosch@ictp.csic.es, cpeinado@ictp.csic.es

Como consecuencia de la fuerte influencia que ejerce el medio sobre la emisión de fluorescencia, los compuestos fluorescentes se han empleado desde hace tiempo en la investigación de numerosos sistemas. En los últimos años nuestro grupo ha desarrollado nuevas sondas fluorescentes con objeto de emplearlas como sensores en diferentes procesos en materiales polímeros.[1]

En este trabajo se han sintetizado tres nuevas sondas fluorescentes. Los espectros de excitación y emisión se han registrado en una serie de disolventes de baja viscosidad y diferente polaridad. Las tres sondas muestran desplazamiento solvatocrómico al aumentar la polaridad. La dependencia de la absorción y emisión con la polaridad del medio indica la presencia de un estado más relajado que el Franck-Condon. En disolventes no polares se ha observado fluorescencia dual[2] proveniente del solapamiento de la emisión del estado primario excitado (LE) y un estado excitado de transferencia de carga (ICT). La optimización mecanocuántica de las geometrías mediante un método DFT (B3LYP/6-31G*) ha revelado que en el estado fundamental las moléculas adoptan una conformación plana. Los momentos dipolares son bajos en el estado fundamental y aumentan considerablemente en el estado excitado como corresponde a este tipo de fluoróforos. indicando una separación de carga efectiva.



Esquema de reacción de las sondas



Fluorescencia de una de las sondas en distintos disolventes

Por otra parte, estas moléculas presentan sensibilidad a distintos iones metálicos, lo que se atribuye a la perturbación de la estructura electrónica por coordinación del metal con los anillos de diacina.

La inclusión de estas sondas en sistemas polimerizables ha permitido el seguimiento por fluorescencia de la reacción de polimerización fotoiniciada en fase homogénea y heterogénea, con lo que se ha cumplido el objetivo de su síntesis.

Agradecimientos. Se agradece a la Comisión Interministerial de Ciencia y Tecnología (CICYT) la financiación dentro del Proyecto (MAT2003-00119). V. M. agradece al Ministerio de Ciencia y Tecnología la concesión de una beca predoctoral.

[1] P. Bosch, F. Catalina, T. Corrales, C. Peinado, *Chem. Eur. J.*, en prensa.
[2] L. Serranoandres, M. Merchan, B. Roos, R. Lindh, *J. Am. Chem. Soc.* **1995,** *117,* 3189.

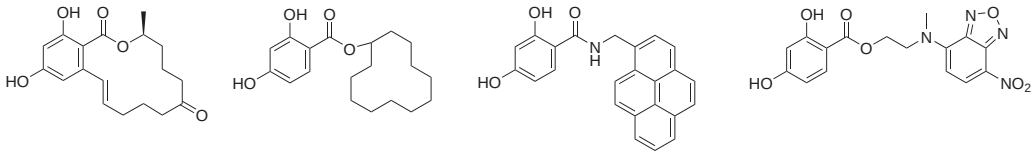
CONJUGADOS FLUORESCENTES PARA ANÁLISIS DE MICOTOXINAS CON POLÍMEROS DE IMPRONTA MOLECULAR Y SONDAS DEL MICROENTORNO

E. Merino,[a] G. Orellana,[a] J. Urraca,[b] M. C. Moreno-Bondi,[b] M. D. Marazuela[b]

a) Laboratorio de Fotoquímica Aplicada, Dpto. de Química Orgánica I, Facultad de Química, Univ. Complutense de Madrid, 28040 Madrid. e-mail: orellana@quim.ucm.es
b) Dept. de Química Analítica, Facultad de Química, Univ. Complutense de Madrid, 28040 Madrid.

Los polímeros de impronta molecular (Molecularly imprinted polymers, MIP) son materiales sintéticos que se comportan como receptores artificiales capaces de reconocer selectivamente al analito para el cual han sido sintetizados. Brevemente, el procedimiento para la obtención de los MIPs se basa en la formación de una estructura polimérica altamente entrecruzada alrededor de una molécula diana (*analito*) que actúa como «plantilla» y que se extrae minuciosamente tras la polimerización. De esta forma se originan cavidades en la estructura del MIP, complementarias en forma y tamaño a la molécula plantilla, que son capaces de reconocerla posteriormente de forma selectiva. Se han comparado con los materiales de inmunoafinidad basados en anticuerpos, por la gran afinidad y selectividad que presentan.[1]

La *zearalenona* (**1**) es una micotoxina que se encuentra presente a bajas concentraciones en cereales como producto del metabolismo del hongo *Fusarium graminearum.* Esta se comporta como un potente disruptor endocrino, originando graves trastornos reproductivos en animales y humanos. Para su análisis en alimentos, se han preparado MIPs a partir de una molécula plantilla artificial (**2**)[2] y una serie de conjugados fluorescentes (**3** y **4**) (Figura).



Estructuras de la zearalenona, molécula plantilla y conjugados fluorescentes

El estudio microestructural de los MIPs se llevará a cabo utilizando conjugados con sondas fluorescentes sensibles a las propiedades de su microentorno, como derivados del pireno, NBD, etc. Estas permitirán determinar la naturaleza de los sitios de unión específicos e inespecíficos y las interacciones de los mismos con los analitos. En el caso del desarrollo de dispositivos para la detección de la zearalenona, los polímeros y fluoróforos sintetizados se utilizaran en ensayos competitivos de desplazamiento como alternativa económica a los ensayos ELISA existentes actualmente.

Agradecimientos. Este trabajo está siendo financiado por el Ministerio de Educación, Ciencia y Tecnología (Proyecto BQU2002-04515-C02).

[1]G. Wulff, *Angew. Chem., Int. Ed.* **1995,** *34,* 1812.
[2]J. Urraca, E. R. Merino, M. D. Marazuela, M. C. Moreno-Bondi, G. Orellana, *J. Chromatogr. A,* submitted.

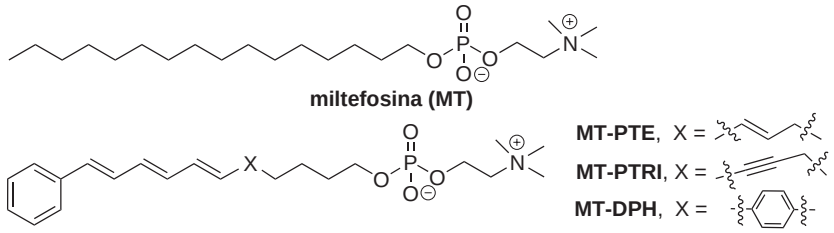
C. ORAL-14
12:45 h

NUEVOS LÍPIDOS FLUORESCENTES PARA EL ESTUDIO DE LA ACTIVIDAD ANTI-*LEISHMANIA* DE MILTEFOSINA

V. Hornillos,[a,b] F. J. Delgado,[b] J. M. Saugar,[c] J. R. Luque,[c] L. Rivas,[c] F. Amat-Guerri,[a] A. U. Acuña,[b]

a) Instituto de Química Orgánica General, CSIC, Juan de la Cierva 3, 28006 Madrid.
b) Instituto de Química Física Rocasolano, CSIC, Serrano 119, 28006 Madrid.
c)Centro de Investigaciones Biológicas, CSIC, Ramiro de Maeztu 9, 28040 Madrid.

La leishmaniasis visceral es una enfermedad parasitaria considerablemente extendida en regiones subdesarrolladas y que presenta tasas de mortalidad muy elevadas. El fármaco *n*-hexadecilfosfocolina (miltefosina, MT) ha sido introducido recientemente para el tratamiento de la leishmaniasis,[1] con porcentajes de curación cercanos al 100 %.[2] Sin embargo, el mecanismo de acción y las correspondientes dianas terapeúticas de MT están lejos de conocerse.[3] La investigación del mecanismo de acción de un fármaco se facilita considerablemente si se dispone de análogos fluorescentes y bioactivos. En el caso de la síntesis de análogos emisivos de MT, la unión covalente de las voluminosas etiquetas fluorescentes hidrófílas utilizadas habitualmente altera de forma importante la actividad y las propiedades lipófilas del fármaco. Por esta razón se presentan aquí los resultados de una nueva aproximación al diseño de análogos emisivos, mediante la cual se construye sobre la estructura original del fármaco un grupo fluorescentes compacto y lipófilo (fenilpolieno o fenilpolienino), alguno de los cuales ya demostró su utilidad en la obtención de éter-fosfolípidos fluorescentes con actividad antineoplásica.[4]



De esta forma hemos obtenido los primeros análogos fluorescentes de MT que mantienen, además, las propiedades anti-*Leishmania* del fármaco original: MT-PTE (con grupo todo-(*E*)-feniltetraeno conjugado), MT-PTRI (con grupo todo-(*E*)-feniltrienino conjugado) y MT-DPH (con grupo todo-(*E*)-1,6-difenilhexatrieno). Estos compuestos muestran coeficientes de absorción >50000 M^{-1} cm^{-1} en el intervalo 350-360 nm y una emisión en la zona de 450-500 nm. La estabilidad fotoquímica aumenta considerablemente con la presencia del grupo acetilénico, lo que ha permitido estudiar la interacción del fármaco con el parásito utilizando métodos basados en la emisión de fluorescencia.

Agradecimientos. Trabajo financiado por los proyectos BQU 2003-04413, SAF 2002-11186E (MeyC) y QLRT-2000-01404 (UE).

[1]Croft et al., *Mol. Biochem. Parasit.* **2003,** *126,* 165.
[2]Sundar et al., *New Engl. J. Med.* **2002,** *347,* 1739.
[3]J. M. Saugar, Tesis Doctoral, Universidad Complutense, Madrid, 2004.
[4]a) Quesada et al., *J. Med. Chem.* **2004,** *47,* 5333. b) Gajate et al., *J. Exp. Med.* **2004,** *200,* 353.

C. ORAL-15
13:00 h

TRATAMIENTO DE AGUAS CONTENIENDO CONTAMINANTES ORGÁNICOS PERSISTENTES MEDIANTE COMBINACIÓN DE PROCESOS DE FOTOXIDACIÓN AVANZADA Y BIOLÓGICOS (PROYECTO CADOX)

S. Malato, P. Fernández, W. Gernjak, I. Oller, L. Pérez-Estrada, J. Blanco, D. Alarcón, M. I. Maldonado

Plataforma Solar de Almería-CIEMAT, Ctra. Senés s/n Aptdo. 22, 04200 Tabernas (Almería). e-mail: mignacio.maldonado@psa.es

Desde la primera Directiva Europea en 1975, se ha progresado en la lucha contra las fuentes de contaminación de las aguas europeas. Sin embargo, ha sido necesario revisar y mejorar continuamente la normativa de la CE referente a esta cuestión. Como ejemplo, se puede citar la elaboración (decisión nº 2455/2001/EC del Parlamento Europeo de 20 de noviembre de 2001) de una lista de Sustancias Tóxicas Prioritarias (PS) en el campo de la política del agua y como mejora a la Directiva 2000/60/EC. En este contexto la Directiva Europea 96/61/EC demanda el desarrollo de tecnologías y prácticas de gestión específicas para sectores industriales con el objeto de minimizar la contaminación y aumentar la reutilización del agua.

El proyecto CADOX (http://www.psa.es/webeng/projects/cadox/index.html) está dirigido a desarrollar una adecuada tecnología que pudiera satisfacer esta demanda y la tecnología CADOX ha sido enfocada a plaguicidas y disolventes clorados no biodegradables (NBCS), considerados como PS por la CE. Para ello el proyecto CADOX intenta el acoplamiento de POAs (Procesos de Oxidación Avanzada) como fotocatálisis mediante TiO_2, foto-Fenton y ozonización con tratamientos biológicos aeróbicos.

El proyecto comenzó en Febrero de 2003 y su duración se prolongará durante 42 meses. Esta exposición tratará sobre los resultados obtenidos durante los dos primeros años del proyecto en la Plataforma Solar de Almería, y en los que se incluye el siguiente trabajo experimental:

- Degradación de NBCS, plaguicidas y mezclas de ellos mediante foto-Fenton solar, TiO_2 y ozonización.[1]
- Estudios de biocompatibilidad realizados durante los experimentos de degradación.[2]
- Acoplamiento de POAs (foto-Fenton solar y ozonización) con tratamiento biológico.

Agradecimientos. Los autores quieren agradecer a la Comisión Europea (DG de investigación) por su apoyo económico al Proyecto CADOX (5º Programa Marco, Programa de Energía, Medioambiente y Desarrollo Sostenible, Contrato nº EVK1-CT-2002-00122).

[1] M. I. Maldonado, W. Gernjak, I. Oller, J. Blanco, P. Fernández, S. Malato, *Int. J. Environment and Pollution* **2005.** In Press.

[2] M. Hincapié, M. I. Maldonado, I. Oller, W. Gernjak, J. A. Sánchez-Pérez, M. M. Ballesteros, S. Malato, *Catalysis Today* **2005.** In Press.

C. ORAL-16

13:15 h

REINTERPRETACIÓN DE LAS PROPIEDADES LUMINISCENTES DE SISTEMAS CROMOFÓRICOS Y SU APLICACIÓN AL DISEÑO DE SISTEMAS LÓGICOS MOLECULARES

J. M. Montenegro, D. Collado, Y. Vida, R. Suau, E. Perez-Inestrosa

Dept. de Química Orgánica, Facultad de Ciencias, Univ. de Málaga, Campus Teatinos, 29071 Málaga, España. e-mail: inestrosa@uma.es

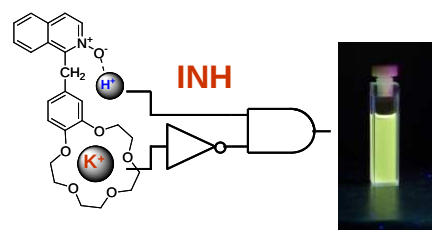
Las dimensiones atómicas y moleculares no han sido explotadas en el almacenamiento de información y construcción de dispositivos útiles, sin embargo, la tecnología electrónica ha visto en esta aproximación una fuente potencial de aplicaciones con prometedoras economías de escalas, costos y velocidad. La idea de utilizar moléculas como dispositivos electrónicos ha ganado atención y aceptación durante los últimos años.[1]

Con la manipulación química de las moléculas se está en la posición ideal para desarrollar estrategias para la construcción de dispositivos a escala nanoscópica. En particular, la información que se procesa a nivel molecular abre la posibilidad de planificar la construcción de sistemas lógicos moleculares. En principio, donde más esfuerzo se ha aplicado ha sido al diseño, síntesis y caracterización de sistemas moleculares en que pueda imitarse la lógica basada en el silicio.

El output (respuesta) de una molécula a un input (estimulo) es un fenómeno común. Normalmente este tipo de sistemas se conocen como interruptores moleculares y aunque desde hace tiempo han centrado la atención de numerosos trabajos, sólo recientemente se ha reconocido la (re)-interpretación lógica de sus comportamientos. Los input se realizan a menudo por entradas ópticas, eléctricas o químicas, y los output son de nuevo ópticos, eléctricos o químicos, pero lo más común es que input y output no pertenecen a la misma categoría.

Los principios fotoquímicos de transferencia de energía y/o electrónica están envueltos en varios de estas aproximaciones y diferentes funciones lógicas han sido integradas en moléculas simples. En esta exposición se presentaran los progresos de estas ideas y las aplicaciones relacionadas con aproximaciones al procesamiento de información a escala atómico/molecular. También se discutirá la integración de funciones lógicas simples para producir sistemas más complejos, en referencia a las aplicaciones más recientes.

Como ejemplo se discutirá como desde el conocimiento del comportamiento fotofísico de un modelo basado en transferencia de electrónica, que combina la emisión fluorescente de doble canal y la interacción selectiva con determinados input químicos, se ha desarrollado un operador lógico molecular multifunción y auto-reprogramable.[2]



[1] a) V. Balzani, *Electron transfer in chemistry,* Vol. 5. Wiley-VCH, Weinheim, 2005. b) A. P. de Silva, D. B. Fox, T. S. Moody, S. M. Weir, *Molecular and supramolecular photochesmistry,* Vol. 7. Optical sensors and switches. Marcel Dekker, Inc., New Cork, 2001.

[2] a) D. Collado, E. Perez-Inestrosa, R. Suau, *J. Org. Chem.* **2003,** *68,* 3574. b) J. M. Montenegro, E. Perez-Inestrosa, D. Collado, Y. Vida, R. Suau, *Org Lett.* **2004,** *6,* 2353.

Viernes 24 de junio

Resúmenes

Sesión de Mañana **45**

O-17. La respuesta a una antigua pregunta: la falta de reactividad oxa-di-π-metano de algunas cetonas β,γ-insaturadas acíclicas 45

O-18. Luminescent aromatic dicarboxamide-lanthanide conjugates as molecular logic gates 46

O-19. Líquidos iónicos como nuevos disolventes para reacciones fotoquímicas 47

O-20. Modulación por cationes metálicos del proceso de transposición fotoquímica tipo Claisen en ciclofanos complejantes 48

O-21. Inmovilización covalente de complejos de Ru (II) para la producción fotosensibilizada de oxígeno singlete en medio heterogéneo 49

I-8. Fotoquímica de derivados de nanotubos de carbono de pared única . . . 50

I-9. El «lado oscuro» de la fotoquímica de colorantes láser 51

I-10. Fotoinducción de quiralidad en azopolímeros cristal líquido 52

P-5. Estereoselectividad en procesos fotoquímicos de interés biológico 53

LA RESPUESTA A UNA ANTIGUA PREGUNTA: LA FALTA DE REACTIVIDAD OXA-DI-π-METANO DE ALGUNAS CETONAS β,γ-INSATURADAS ACÍCLICAS

M. J. Ortiz, A. R. Agarrabeitia, N. El Boulifi, D. Armesto

Dept. Química Orgánica I, Facultad de Ciencias Químicas, Univ. Complutense de Madrid, Ciudad Universitaria s/n 28040 Madrid. e-mail: mjortiz@quim.ucm.es

Los estudios realizados durante casi cuarenta años sobre la reactividad fotoquímica de compuestos carbonílicos β,γ-insaturados, han demostrado que las cetonas β,γ-insaturadas experimentan la reacción de transposición oxa-di-π-metano (ODPM) por irradiación sensibilizada triplete.[1] Esta reacción es general para cetonas cíclicas y policíclicas y presenta importantes aplicaciones sintéticas.[2] A finales de la década de los noventa, nuestro grupo de investigación describió la transposición ODPM en una serie de aldehídos β,γ-insaturados, compuestos considerados como no reactivos hasta esa fecha, demostrando que éstos experimentaban la reacción ODPM eficazmente, incluso mejor que sus correspondientes metilcetonas.[3] Sin embargo, a pesar de los numerosos estudios realizados en esta área, todavía no se ha encontrado una explicación razonable que justifique la falta de reactividad frente a la transposición ODPM en muchas de las cetonas β,γ-insaturadas acíclicas.[1]

En un estudio realizado recientemente en nuestro laboratorio sobre la reactividad fotoquímica de aldehídos $\beta,\gamma,\delta,\epsilon$-insaturados hemos observado una marcada influencia de la naturaleza del sensibilizador sobre la eficacia de la transposición ODPM.[4] Estos últimos resultados nos hicieron plantearnos el estudio de la reactividad fotoquímica de una serie de cetonas β,γ-insaturadas acíclicas descritas como no reactivas frente a la transposición ODPM,[1] en presencia de distintos sensibilizadores triplete.

Los resultados obtenidos indican, en contra de lo previamente descrito, que estas enonas experimentan la transposición ODPM con buen rendimiento. Esta observación es importante ya que, en general, se considera que para que una reacción triplete tenga lugar es condición necesaria y suficiente que la energía del sensibilizador sea superior a la del aceptor. En este trabajo, se ha comprobado que la reacción de transposición ODPM en las metilcetonas β,γ-insaturadas acíclicas estudiadas sólo tiene lugar cuando el sensibilizador posee una energía triplete ligeramente superior a la del doble enlace C–C. Sin embargo, cuando la energía triplete del sensibilizador es aproximadamente 10 kcal/mol mayor que la del alqueno, la transposición no se produce. En algún caso se han aislado compuestos inesperados que serán comentados en el Congreso.

Estos resultados incrementan la utilidad sintética de la transposición ODPM.

[1] H. E. Zimmerman, D. Armesto, *Chem. Rev.* **1996,** *96,* 3605.

[2] M. Demuth, en *Organic Photochemistry,* A. Padwa, Ed., Marcel Dekker Inc.: New York, 1991, Vol. 11, pp 37-109.

[3] a) D. Armesto, M. J. Ortiz, S. Romano, A. R. Agarrabeitia, M. G. Gallego, A. Ramos, *J. Org. Chem.* **1996,** *61,* 1459. b) D. Armesto, M. J. Ortiz, A. R. Agarrabeitia, S. Aparicio-Lara, *Synthesis* **2001,** 1149.

[4] D. Armesto, M. J. Ortiz, A. R. Agarrabeitia, N. El Boulifi, resultados sin publicar.

LUMINESCENT AROMATIC DICARBOXAMIDE-LANTHANIDE CONJUGATES AS MOLECULAR LOGIC GATES

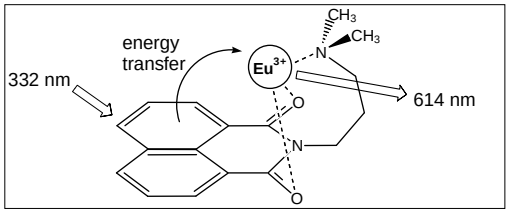
U. Pischel,[a,b] M. de Sousa,[a] M. Kluciar,[a] S. Abad,[b] M. A. Miranda[b]

a) REQUIMTE/Dept. de Química, Faculdade de Ciências, Univ. do Porto, R. Campo Alegre 687, 4169-007 Porto, Portugal. e-mail: upischel@fc.up.pt

b) Instituto de Tecnología Química, Univ. Politécnica de Valencia, UPV-CSIC, Av. de los Naranjos s/n, 46022 Valencia, España.

Molecular-scale devices, which operate input information based on logic principles and generate an output signal, are very interesting with respect to their application in molecular electronics.[1] The use of photons, as input (light absorption) and/or output (light emission) signal is especially appealing due to the high sensitivity of emission measurements and the large variety of possible chromophores and photochemical processes (electron transfer, energy transfer, photochromism, *etc.*).

Lanthanide ions have highly advantageous luminescence properties, *i.e.*, long lifetimes in the millisecond range and spectrally distinct line-shaped emission.[2] Due to their poor light absorption properties, the luminescence of lanthanides has to be sensitised by an appropriate organic antenna chromophore. In this work 1,8-naphthalimides, modified with lanthanide binding sites (amino groups), were applied for such purpose for the first time (*cf.* Figure). The resulting red luminescence of Eu (III) was exploited as output signal of molecular logic gates, *e.g.*, with INHIBIT function.[3]



Energy transfer from the antenna to Eu (III) in absence of oxygen

The coordination of europium to the amine lone pair activates the antenna excited states S_1 (as characterised by a fluorescence increase) and T_1, which, on the other hand, are quenched by photoinduced electron transfer in the absence of metal ions.[4] In turn the triplet-excited organic chromophore can transfer its energy to the lanthanide and give rise to long-lived ($\tau_{lum} = 0.99$ ms) and intense Eu (III) luminescence ($\Phi_{lum} = 0.11$) with a main emission band at 614 nm. However, this output signal is only observed if oxygen is excluded and a threshold condition related to the molar ratio of Eu (III)-to-ligand (1,8-naphthalimide derivative) is fulfilled. The encoding (0–absence, 1–presence) and combination of these two input factors in a logic table yields an INHIBIT gate. In addition, one input signal comprises a threshold condition, which is comparable to the working principle of neurons. The underlying photochemical processes will be discussed in detail.

Acknowledgements. We thank the Fundação para a Ciência e a Tecnologia (FCT), Lisbon and the Universidad Politécnica de Valencia (research fellowship to UP) for financial support.

[1] V. Balzani, A. Credi, M. Venturi, *Chem. Phys. Chem.* **2003,** *3,* 49.

[2] S. W. Magennis, S. Parsons, Z. Pikramenou, *Chem. Eur. J.* **2002,** *8,* 5761.

[3] M. de Sousa, M. Kluciar, S. Abad, M. A. Miranda, B. de Castro, U. Pischel, *Photochem. Photobiol. Sci.* **2004,** *3,* 639.

[4] B. Ramachandram, G. Saroja, N. B. Sankaran, A. Samanta, *J. Phys. Chem. B* **2000,** *104,* 11824.

C. ORAL-18

9:15 h

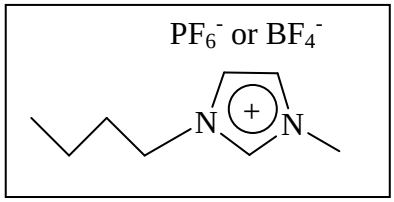
LÍQUIDOS IÓNICOS COMO NUEVOS DISOLVENTES PARA REACCIONES FOTOQUÍMICAS

M. Álvaro, B. Ferrer, H. García

Instituto Tecnología Química y Dept. de Química, Univ. Politécnica de Valencia, 46022 Valencia, España. e-mail: bferrer@itq.upv.es

La industria química se encuentra bajo una presión considerable para reemplazar muchos de los líquidos orgánicos volátiles que normalmente son utilizados como disolventes en distintos campos: síntesis orgánica, catálisis y reacciones fotoquímicas. Las propiedades tóxicas de muchos de estos disolventes, la mayoría de ellos hidrocarburos clorados, junto con los serios problemas medioambientales como las emisiones a la atmósfera y la contaminación de los afluentes acuosos, hacen que su uso sea prohibitivo. Esta es una fuerza motriz muy importante en la búsqueda de nuevos medios de reacción. El uso de líquidos iónicos como nuevos medios de reacción podría ofrecer una solución conveniente para estos problemas medioambientales debido a sus propiedades únicas como son: alta solubilidad para muchos compuestos orgánicos, una relativamente baja viscosidad, una muy baja presión de vapor y el hecho de ser inmiscibles con hidrocarburos alifáticos y éteres. El reciente interés en los líquidos iónicos está estimulado sobretodo por su potencial aplicación como «disolventes verdes» en los procesos industriales.

En este trabajo se han utilizado una serie de reacciones fotoquímicas representativas para alcanzar dos objetivos: el primero de ellos es obtener más información sobre las características de los líquidos iónicos (polaridad, coeficientes de difusión, fotoestabilidad, hidrofobicidad, etc.). El segundo objetivo consiste en aprovechar la oportunidades que ofrecen estos líquidos iónicos para controlar las reacciones fotoquímicas. Las reacciones estudiadas son: procesos de transferencia de energía, abstracción de hidrógeno, desactivación por oxígeno y procesos de transferencia electrónica.



Fórmula molecular de un típico líquido iónico hexafluorofosfato o tetrafluoroborato de 1-butil-3-metil-imidazolio.

Agradecimientos. B.F. agradece al MEC por la concesión de un contrato del Programa Juan de la Cierva 2004.

1. J. D. Holbrey, K. R. Seddon, *Clean Products and Processes* **1999,** *1,* 223.
2. M. Álvaro, B. Ferrer, H. García, M. Narayana, *Chem. Phys. Lett.* **2002,** *362,* 435.

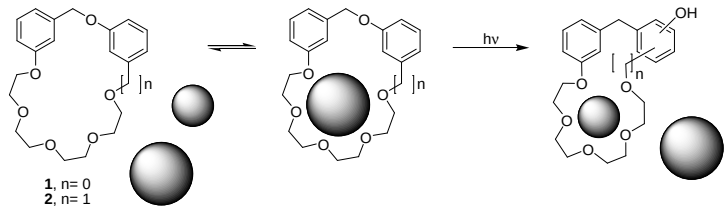
MODULACIÓN POR CATIONES METÁLICOS DEL PROCESO DE TRANSPOSICIÓN FOTOQUÍMICA TIPO CLAISEN EN CICLOFANOS COMPLEJANTES

Y. Vida, E. Pérez-Inestrosa, R. Suau

Dept. de Química Orgánica, Facultad de Ciencias, Univ. de Málaga, Campus Teatinos, 29071 Málaga, España.

Los sistemas supramoleculares que combinan en su estructura un centro fotoactivo con una unidad con capacidad complejante presentan un gran interés para el desarrollo de *interruptores moleculares* basados en el transporte de cationes, sobre todo si este transporte puede ser controlado de forma fotoquímica. Continuando con el estudio de receptores macrocíclicos ditópicos fluorescentes, donde la capacidad complejante de los mismos puede ser modulada,[1] se han sintetizado el ciclofano **1** y su homoanálogo **2**. Ambos receptores monotópicos fluorescentes contienen en su estructura un grupo fotoactivo. Tras la transposición fotoquímica[2] se modifica el tamaño de la cavidad del ciclofano y por tanto, su poder complejante frente a diferentes cationes en función de los radios iónicos de los mismos, variando así la selectividad de los ciclofanos en el proceso de complejación.

Mientras que se han realizado numerosos estudios basados en el control de esta reacción por inclusión del sustrato en la cavidad de diversos entornos rígidos como las zeolitas y la influencia de diferentes cationes presentes en las mismas,[3] la posibilidad de que estos cationes puedan ejercer cierto control sobre el resultado de la reacción de transposición, no ha sido evaluada.



Se ha realizado el estudio de sus propiedades fotofísicas y fotoquímicas en presencia y ausencia de cationes metálicos. El espectro de emisión de fluorescencia de **1** presenta una única banda de emisión, cuya intensidad disminuye notablemente en presencia de Mg^{2+} o Ba^{2+}. El espectro de emisión de fluorescencia de **2** consiste en dos bandas de emisión, viéndose la banda de emisión centrada a 330 nm muy afectada por la presencia de Mg^{2+}. La reactividad fotoquímica mostrada por estos compuestos es una transposición tipo Claisen, obteniéndose los productos de acoplamiento hacia las posiciones *orto* y *para*. Se ha estudiado la influencia en la reacción fotoquímica de la presencia en el medio de distintos cationes metálicos (Li^+, Na^+, Cs^+, Mg^{2+}, Ba^{2+}, Zn^{2+}), así como la capacidad de complejación de los nuevos ciclofanos generados en el proceso de transposición.

[1]E. Perez-Inestrosa, J.-P. Desvergne, H. Bouas-Laurent, J.-C. Rayez, M.-T. Rayez, M. Cotrait, P. Marsau, *Eur. J. Org. Chem.* **2002,** 331.

[2]W. Gu, R. G. Weis, *J. Photochem. Photobiol. C: Photochem. Rev.* **2001,** *2,* 117.

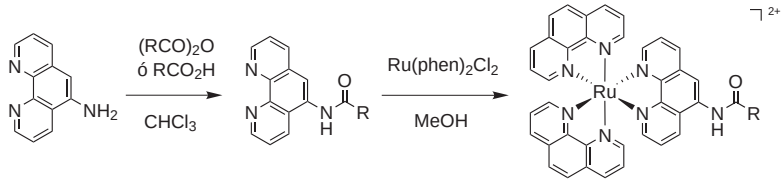
[3]a) W. Gu, M. Warrier, B. Schoon, V. Ramamurthy, R. G. Weiss, *Langmuir* **2000,** *16,* 6977. b) A. L. Pincock, J. A. Pincock, R. Stefanova, *J. Am. Chem. Soc.* **2002,** *124,* 9768.

INMOVILIZACIÓN COVALENTE DE COMPLEJOS DE Ru (II) PARA LA PRODUCCIÓN FOTOSENSIBILIZADA DE OXÍGENO SINGLETE EN MEDIO HETEROGÉNEO

P. Ramiro, D. García-Fresnadillo, G. Orellana

Laboratorio de Fotoquímica Aplicada, Dept. de Química Orgánica I, Facultad de CC. Químicas, Univ. Complutense de Madrid, Ciudad Universitaria, s/n, 28040 Madrid.

Los compuestos de coordinación de Ru (II) con ligandos poliazaheterocíclicos poseen muy diversas aplicaciones, debido a sus propiedades electroquímicas, fotoquímicas, espectroscópicas y redox.[1] Su estado excitado triplete se genera con rendimiento cuántico unidad por absorción de luz visible, por lo que se utilizan como eficaces fotosensibilizadores[2] (por ej., en la desinfección de aguas).[3] Con el fin de evitar la disolución de estos compuestos en el medio y para utilizarlos en síntesis orgánica y desinfección, se ha llevado a cabo la inmovilización covalente de varios complejos de Ru (II) sobre diferentes soportes poliméricos, como gel de sílice, vidrio poroso y poliestireno. Para ello, primero se ha desarrollado la síntesis de 5-amino-1,10-fenantrolinas 5-*N*-sustituidas. Seguidamente, se han empleado dichos ligandos para la preparación de complejos heterolépticos de Ru (II) (Figura). Las propiedades fotofísicas y fotoquímicas más relevantes de éstos se recogen en la Tabla. Por último, aprovechando las diversas funcionalidades presentes en los complejos, se han inmovilizado covalentemente los mismos sobre diferentes fases sólidas.



Síntesis de complejos heterolépticos de Ru (II)

Tiempos de vida del estado excitado de los complejos de Ru (II) disueltos en acetonitrilo

R	$\tau(N_2)$/ns	τ(aire)/ns	$\tau(O_2)$/ns	$k_q \cdot 10^{-9}$/lmol^{-1}s^{-1}	λ_{abs}^{max}/nm	λ_{em}^{max}/nm
CH_2I	716	142	33	3,42	263, 446	596
$(CH_2)_2CO_2H$	645	144	33	3,41	262, 446	594
$(CH_2)_3CO_2H$	629	138	31	3,64	263, 448	593
$(CH_2)_3NHCO_2C(CH_3)_3$	696	139	31	3,65	263, 447	593

Dado que la producción fotosensibilizada de oxígeno singlete es dependiente del microentorno en que se produzca, se ha realizado un estudio comparativo del comportamiento fotoquímico de los soportes que poseen complejos de Ru (II) inmovilizados de forma covalente. Los resultados de este estudio se presentarán en el congreso.

Agradecimientos. Los autores agradecen a la Unión Europea (Proyectos *Solwater*, ICA4-2001-10022, y *Aquacat*, ICA3-CT-2002-10016) la financiación proporcionada.

[1] a) D. M. Roundhill, *Photochemistry and photophysics of metal complexes,* Plenum Press, Nueva York, 1994. b) G. Orellana, *Anal. Bioanal. Chem.* **2004,** *379,* 344.

[2] D. García-Fresnadillo, Y. Georgiadou, G. Orellana, A. M. Braun, E. Oliveros, *Helv. Chim. Acta* **1996,** *79,* 1222.

[3] a) G. Orellana, M. E. Jiménez-Hernández, D. García-Fresnadillo, *Span. Pat. Appl.* 200302136. b) M. E. Jiménez-Hernández, F. Manjón, D. García-Fresnadillo, G. Orellana, *Solar Energy* **2005** (en prensa).

FOTOQUÍMICA DE DERIVADOS DE NANOTUBOS DE CARBONO DE PARED ÚNICA

E. Carbonell, H. García

Instituto Tecnología Química y Dept. de Química, Univ. Politécnica de Valencia, 46022 Valencia, España.

C. INVITADA-8

10:15 h

Durante las últimas dos décadas se ha llevado a cabo una intensa investigación encaminada a funcionalizar covalentemente fullerenos[1] de manera que se han podido construir sistemas moleculares conteniendo fullereno donde tras excitación fotoquímica se produce un estado de separación de cargas.

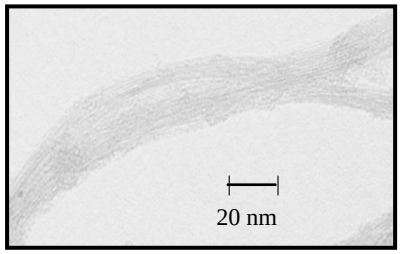
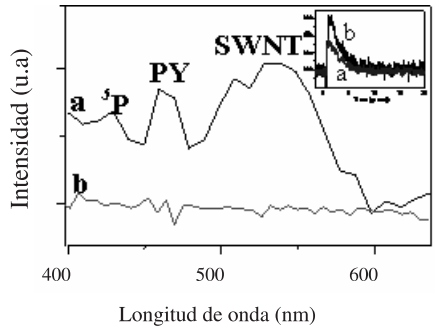


Imagen TEM de SWNT funcionalizado

Más recientemente Iijima describió una nueva forma alotrópica de carbono consistente en un tubo con paredes de grafeno de dimensiones de micras y con diámetro entre 1-3 nm. Estos materiales han sido descritos como nanotubos de carbono de pared única.[2] Nuestro grupo está llevando a cabo una línea de investigación encaminada a la síntesis, caracterización, funcionalización y aplicaciones en nanotecnología de nanotubos de carbono de pared única.

En la presentación se describirá la funcionalización de nanotubos con grupos fotoquímicamente relevantes como el pireno y el metilviológeno, así como la síntesis de nanotubos dopados con nitrógeno y sus propiedades fotoquímicas. A modo de ejemplo la figura 2 muestra el espectro de especie transitoria para el nanotubo de carbono funcionarizado con grupos piranilo.



Espectro transiente de absorción por reflectancia difusa a 2,1 μs (a) y 10 μs (b) después de la excitación con láser 355 nm de la muestra PY∝SWNT. En el recuadro superior se muestran los decays monitorizados a 460 nm (a) ($\tau = 2,1\,\mu s$) y 550 nm (b) ($\tau = 2,5\,\mu s$)

Agradecimientos. E. C. agradece a la UPV la concesión de una beca predoctoral, y a la Dra. Carmela Aprile y Pedro Atienzar por su contribución en el trabajo experimental en este campo.

[1] F. Diederich, M. Gomez-Lopez, *Chemical Society Reviews* **1999,** *28,* 263.
[2] K. Hata, Futaba, N. Don, K. Mizuno, T. Namai, M. Yumura, S. Iijima, *Science* **2004,** *306,* 1362.

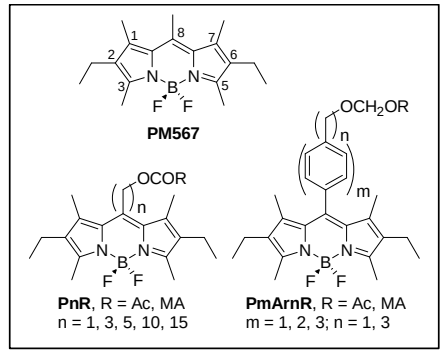
EL «LADO OSCURO» DE LA FOTOQUÍMICA DE COLORANTES LÁSER

Inmaculada García-Moreno

Instituto de Química-Física «Rocasolano», Serrano 119, 28006 Madrid.

La síntesis y caracterización de colorantes orgánicos basados en compuestos dipirrometeno·BF_2 ha sido un campo científicamente muy activo en los últimos años, dado que estos colorantes reúnen todas las propiedades fotofisicas exigidas a priori para una emisión láser eficiente y estable: rendimientos de fluorescencia próximos a la unidad, baja absorción triplete-triplete en la región espectral de emisión y buena fotoestabilidad.[1] De hecho, algunos de estos colorantes lasean eficientemente, tanto en disolución líquida como incorporados a matrices sólidas, mejorando la acción láser del colorante Rhodamina 6G, cromóforo de referencia en la región verde-roja del espectro.[2,3]

En un intento por incrementar la eficiencia y, sobre todo, la fotoestabilidad de estos colorantes dipirrometenos, dado que sus propiedades fotofísicas dependen fuertemente de su estructura molecular, se sintetizaron nuevos colorantes incorporando sustituyentes adecuados en determinadas posiciones del dipirrometeno comercial denominado PM567.[4] La estructura molecular de todos estos colorantes se presenta en el esquema adjunto.



Se evaluaron las propiedades fotofísicas, fotoquímicas y láser de estos nuevos colorantes en diferentes disolventes orgánicos, así como incorporados a matrices orgánicas e híbridas con diferentes grados de plasticidad y/o de entrecruzamiento. Estos colorantes exhiben una elevada eficiencia y fotoestabilidad láser, incrementando significativamente la obtenida, bajo idénticas condiciones experimentales, para el PM567. Sin embargo, los nuevos cromóforos presentan menores rendimientos cuánticos de fluorescencia y mayores constantes no radiantes que las del PM567, rompiéndose aquí la buena correlación observada para otros colorantes entre sus propiedades fotofísicas y láser. Por ello, se evaluó la influencia que la naturaleza y posición del sustituyente en la estructura del PM567 tiene sobre parámetros tales como: rendimientos de formación de triplete y generación de oxígeno singlete, potencial de oxidación y velocidad de consumo de oxígeno, todo ello en relación con el incremento de la acción láser observada para estos nuevos colorantes.

Agradecimientos. Trabajo financiado por el proyecto MAT2004-04643-C03-01 de la CICYT.

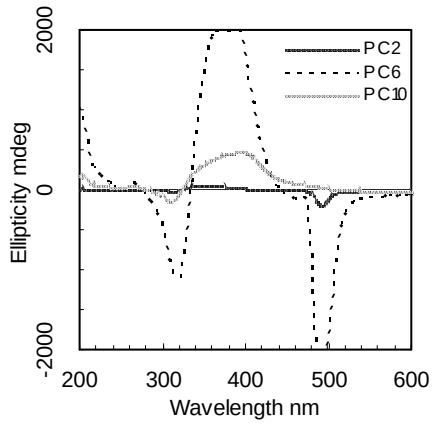
[1]W. P. Partridge, M. N. Laurendean, C. C. Johnson, R. N. Steppel, *Opt. Lett.* **1994,** *19,* 1630.
[2]T. G. Pavlopuolos, *Prog. Quantum Electron.* **2002**, *26,* 193.
[3]A. Costela, I. García-Moreno, R. Sastre, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2003,** *5,* 4745.
[4]F. Amat, M. Liras, M. Carrascoso, R. Sastre, *Photochem. and Photobiol.* **2003,** *77,* 577.

FOTOINDUCCIÓN DE QUIRALIDAD EN AZOPOLÍMEROS CRISTAL LÍQUIDO

R. Alcalá,[a] P. Forcén,[b] L. Oriol,[b] M. Piñol,[b] C. Sánchez,[a] L. Silvino,[b] J. L. Serrano,[b] R. M. Tejedor,[b] F. J. Rodríguez,[a] B. Villacampa[a]

a) Dept. de Física de la Materia Condensada.
b) Dept. de Química Orgánica, Instituto de Ciencia de Materiales de Aragón, Univ. de Zaragoza-CSIC, Pedro Cerbuna 12, 50009 Zaragoza. e-mail: loriol@unizar.es

Los azopolímeros son materiales poliméricos fotodireccionables que contienen en su estructura grupos fotocrómicos derivados de azobencenos. Sus propiedades derivan de la isomerización *E-Z* que experimentan estos grupos, y que, controlando las condiciones de irradiación y temperatura, permite su orientación. Son numerosas las aplicaciones descritas para estos materiales, como por ejemplo: almacenamiento óptico de información, dispositivos fotomecánicos, dosificación controlada y máquinas moleculares.[1]



DC de azopolimetacrilatos cristal líquido PCn (n = longitud espaciador polimetilénico

Los movimientos fotoinducidos, útiles para estas aplicaciones, suelen ser controlados por irradiación con luz linealmente polarizada.[2] No obstante, se ha descrito que la iluminación con luz circularmente polarizada puede inducir propiedades quirópticas en azopolímeros cristal líquido.[3] En esta comunicación se expondrán los principales resultados obtenidos en la fotoinducción de quiralidad de una serie de homo y co-azopolímeros que contienen grupos fotocrómicos derivados, por ejemplo, de 4-ciano-4'-hidroxiazobenceno. Cuando se irradian películas delgadas de estos polímeros aquirales con luz circularmente polarizada, se detecta una señal de dicroísmo circular (DC), cuya intensidad depende de la estructura química y propiedades térmicas de los polímeros (Figura). Estas propiedades quirópticas son estables a temperaturas inferiores a Tg. Al calentar, las propiedades se mantienen en fase cristal líquido para los materiales más rígidos, observándose, además, una inversión de la señal, comportamiento sorprendente no descrito previamente para estos materiales.

Hasta el momento no existe una explicación que dé respuesta a toda la fenomenología observada, si bien parece que se genera una estructura helicoidal, que implica a los grupos azo, cuya helicidad depende del sentido de la polarización de la luz circularmente polarizada.

Agradecimientos. Este trabajo está financiado por el proyecto CICYT MAT2002-04118-C02 y el Gobierno de Aragón (Grupos de Excelencia).

[1] A. Natansohn, P. Rochon, *Chem. Rev.* **2002,** *102,* 4139.
[2] F.J. Rodríguez, C. Sánchez, B. Villacampa, R. Alcalá, R. Cases, M. Millaruelo, L. Oriol, *Polymer* **2004,** *45,* 2341.
[3] G. Iftime, F. L. Labarthet, A. Natansohn, P. Rochon, *J. Am. Chem. Soc.* **2000,** *122,* 12646.

ESTEREOSELECTIVIDAD EN PROCESOS FOTOQUÍMICOS DE INTERÉS BIOLÓGICO

Miguel A. Miranda

Dept. de Química/Instituto de Tecnología Química UPV-CSIC Univ. Politécnica de Valencia, Valencia. e-mail: mmiranda@qim.upv.es

La fotoquímica asimétrica ha atraído recientemente una considerable atención, debido a que puede proporcionar una valiosa metodología alternativa para llevar a cabo reacciones estereoselectivas. Evidentemente, el éxito de esta aproximación depende del posible reconocimiento quiral en los estados excitados. A pesar de ello, son pocos los trabajos que se han centrado en las interacciones bimoleculares que implican estados excitados quirales (singletes o tripletes). Estas interacciones, además de su posible aplicación en química preparativa, son importantes por su posible interés biológico. Por ejemplo, si se produce una estereodiferenciación significativa en la interacción de los estados excitados de fármacos quirales con sus proteínas transportadoras o con sus receptores específicos es muy posible que la acción farmacológica o los efectos secundarios adversos de dichos fármacos sean estereoselectivos.

Nuestro grupo se ha interesado durante los últimos años por el posible reconocimiento quiral en los estados excitados. Aquí se presentan algunos ejemplos de los resultados obtenidos, que revelan una notable estereodiferenciación en procesos que ocurren a través de mecanismos diversos: transferencia de hidrógeno, transferencia electrónica, transferencia de energía y formación de exciplejos. En primer lugar se muestran los estudios con compuestos modelo, básicamente diadas construídas mediante la unión covalente de ácidos 2-arilpropiónicos (con cromóforos de tipo benzofenona, naftaleno o carbazol) a subestructuras quirales de biomoléculas. A continuación se presentan estudios fotofísicos y fotoquímicos a nivel supramolecular, centrando la atención en los complejos no covalentes de los ácidos 2-arilpropiónicos y las macrobiomoléculas propiamente dichas (principalmente proteínas).

Referencias significativas del grupo sobre el tema:
1. *J. Am. Chem. Soc.* **2004,** *126,* 9538.
2. *J. Org. Chem.* **2004,** *69,* 374.
3. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2003,** *42,* 2531.
4. *Chem. Commun.* **2003,** 1592.
5. *Chem. Commun.* **2003,** 1088.
6. *J. Org. Chem.* **2002,** *67,* 7915.
7. *Chem. Commun.* **2002,** 280.
8. *Chem. Commun.* **2000,** 2257.
9. *J. Am. Chem. Soc.* **1999,** *121,* 11569.

Resúmenes de los carteles

Resúmenes

C-1. Estereodiferenciación en la desactivación del estado excitado triplete de la benzofenona por dadores de hidrógeno 59

C-2. Irradiación de aciloximas y su participación en procesos de ciclación intramolecular 60

C-3. Fotodegradación solar catalizada por TiO_2 del pesticida metasystox . . . 61

C-4. Degradación del ácido rosólico mediante fotocatálisis solar 62

C-5. Cicloreversión de 2,2-difenil-3-fenil-4-metiltietano mediante transferencia electrónica fotoinducida por sales de (tia)pirilio 63

C-6. Utilización de amarillo de acridina como fotocatalizador solar 64

C-7. Celdas solares orgánicas basadas en nanotubos de carbono 65

C-8. Reacciones de transferencia protónica fotoinducidas de la N_9-metilbetacarbolina y del N_9-metilharmano en disoluciones acuosas . 66

C-9. Estructura y fotofísica de pirrometenos como colorantes láser 67

C-10. Estudio fotoquímico del bicromóforo naftaleno-timidina en presencia de acetona 68

C-11. Estudio del isomerismo conformacional de los cationes betacarbolínicos en diferentes medios acuosos 69

C-12. Influence of the preparation procedure on the Cu-TiO_2 photocatalytic activity 70

C-13. Estudio comparativo de la acción láser IR y UV en la limpieza de *graffitis* depositados sobre materiales de construcción y mobiliario urbano 71

C-14. Entropy changes drive the electron transfer reaction of triplet flavin mononucleotide from aromatic amino acids in cation-organized aqueous media. A laser-induced optoacoustic study 72

C-15. Towards a photophysical model for 5-hydroxyflavone 73

C-16. Photostability of the 9-ethyladenine molecule in solution 74

C-17. Degradación fotocatalítica de hidroxibencenos en presencia de ácido acético 75

C-18. Reacciones de estado excitado en complejos heteropolinucleares con interacciones Au (I)· · ·Cu (I) 76

C-19. Surface photochemistry: a diffuse reflectance study of benzophenone included within AlPO-5 77

C-20. Estudio espectrofluorimétrico de estabilidad del triflusal en presencia de micelas zwiteriónicas de sulfobetaínas 78

C-21. Optimización de las propiedades láser del pirrometeno 567 en polímeros fluorados 79

C-22. Activación de enlaces P–C y P–H en complejos de platino (II) con ligandos alquinilfosfina 80

C-23. Determinación de rendimientos cuánticos de $^1O_2$ en medios microheterogéneos . . . 81
C-24. Regioselectividad de la fotocicloadición [2+2] del anión ftalimida con vinil-éteres . . . 82
C-25. Degradación fotocatalítica de pesticidas: reducción de carga orgánica y de ecotoxicidad . . . 83
C-26. Temperature and pressure dependence of the rate coefficient for the reactions of 2-butanol and 2-methyl-2-butanol with Cl atoms generated by laser-photolysis . . . 84
C-27. Migración de energía en copolímeros de *N*-vinilcarbazol/estireno . . . 85
C-28. Eliminación de recubrimiento en recipientes de aluminio por ablación láser . . . 86
C-29. Estudio comparativo de la degradación fotocatalítica de ácidos y alcoholes alifáticos . . . 87
C-30. Reacción de Meerwein-Ponndorf-Verley en ausencia de ácidos y mediante un sistema fotocatalítico de $Ru(bypy)_3^{2+}$ . . . 88
C-31. Caracterización óptica de polímeros de perileno mediante espectroscopía de fluorescencia de moléculas individuales . . . 89
C-32. High enhancement of the photocatalytic activity of TiO_2 supported on sintered glass by platinisation . . . 90
C-33. Performance of a gas chromatographic technique with laser multiphoton ionization and time-of-flight mass spectrometry . . . 91
C-34. Infrared and ultraviolet laser ablation mechanisms of SiO . . . 92
C-35. Transferencia de energía reversible en el sistema azaporficeno–β-caroteno 93
C-36. Estudio fotoquímico y de radiólisis pulsada de la 8-bromo-2′-desoxi-inosina . . . 94
C-37. Photochemistry and gas-phase OH-kinetics of 2-methyl-2-butanol and 2,3-dimethyl-2-butanol . . . 95
C-38. Láseres de estado sólido sintonizables basados en polímeros con mezclas binarias de colorantes . . . 96
C-39. Nuevos ejemplos de fotorreactividad de complejos iminocarbeno de Fischer con dos heteroátomos enlazados al carbono carbénico . . . 97
C-40. Complejos de inclusión de (*R*)- y (*S*)-1,1′-binaftol con α- y β-ciclodextrinas 98
C-41. Estudio fotofísico sobre el mecanismo de fotodegradación de ácido ferúlico utilizando 2,4,6-trifeniltiopirilio como catalizador . . . 99
C-42. Análisis de la 1,8-naftalimida y derivados como sondas fluorescentes para detección de Ca^{2+} en células . . . 100
C-43. Anisotropía de colorantes en sistemas nanoestructurados. Absorción y fluorescencia con luz polarizada . . . 101
C-44. Photoinduced electron transfer from zinc tetrasulphonatephenyl porphyrin to benzoquinone studied by optoacustic spectroscopy . . . 102
C-45. Transposición di-π-metano vía aniones-radicales. Modificación de la regioquímica de la reacción . . . 103
C-46. Complejos de inclusión de diésteres del ácido 2,6-naftalendicarboxílico con ciclodextrinas . . . 104

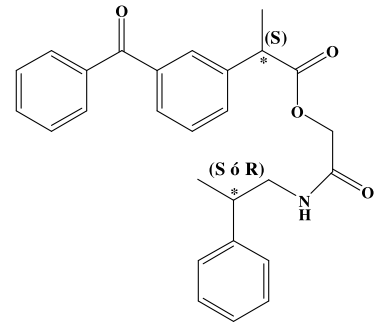
C-47. Hidroximetilación fotoquímica de sales de isoquinolinio 105
C-48. Fotosensibilización de fibroblastos de piel humana por clorinas: efectos estructurales y del vehículo de suministro del fotosensibilizador 106
C-49. Estudio fluorimétrico de la complejación de pironas con γ-ciclodextrina 107
C-50. Photochemical behaviour of indocarbocyanine dyes on microcrystalline cellulose and β-cyclodextrin 108
C-51. Estereoselectividad en la fotorreducción de iminas. Aplicación a la síntesis de α-aminoésteres 109
C-52. Estudios fotofísicos y fotoquímicos de derivados nucleosídicos precursores de daño radicalario al ADN 110
C-53. Complejos de transferencia de carga: caracterización del estado excitado triplete 111
C-54. Estudio de la polaridad de fulvenos sustituidos 112
C-55. Estudio LIF sub-Doppler de la reacción fotoiniciada $O(^1D) + CH_4 \rightarrow OH(^2\Pi, v''=3\text{-}4, N''<8) + CH_3$ 113
C-56. Análisis cinético de la interacción de 6-carboxifluoresceína con los productos de la desdiazonización del ion bencenodiazonio 114
C-57. Deposición por láser pulsado de polímeros dopados con sondas fluorescentes: aplicación a filmes sensores medioambientales 115
C-58. Estudios fundamentales del efecto del peso molecular en la ablación láser de polímeros 116
C-59. Formulación de sistemas emisores de luz basados en nuevos materiales poliméricos 117
C-60. Las hidroxicumarinas como sondas de transferencia protónica para el estudio de sistemas organizados 118
C-61. Transferencia protónica fotoinducida en el catión 1*H*-2-(6′-hidroxi-2′-piridil)bencimidazolio. Medio alcohólico 119
C-62. Accion de vermiculita, impregnada con TiO_2, en la degradación fotocatalitica del petróleo 120
C-63. Estudio LIF de la dinámica de las reacciones fotoiniciadas $O(^1D, {}^3P) + CH_4 \rightarrow OH(^2\Pi, v'', N'') + CH_3$ 121
C-64. Comportamiento fotofísico de los cationes quinolinio y *N*-metilquinolinio122
C-65. Transferencia de energía triplete-triplete en dipéptidos 123
C-66. Propiedades fotocatalíticas del catión 2,4,6-trifeniltiopirilio 124
C-67. Efecto de los sustituyentes y quimioselectividad en la foto-transposición *N*-ciclopropilimina–1-pirrolina 125
C-68. Triplet excited states as chiral reporters for the binding sites of drugs to transport proteins 126
C-69. Thermodynamic profile upon excitation of porphyrin-containing donor–bridge–aceptor supermolecules in nanoreactors 127

ESTEREODIFERENCIACIÓN EN LA DESACTIVACIÓN DEL ESTADO EXCITADO TRIPLETE DE LA BENZOFENONA POR DADORES DE HIDRÓGENO

S. Abad,[a] U. Pischel,[b] M. A. Miranda[a]

a) Instituto de Tecnología Química, Univ. Politécnica de Valencia, UPV-CSIC, Av. de los Naranjos s/n, 46022 Valencia, España.
b) REQUIMTE/Dept. de Química, Faculdade de Ciências, Univ. do Porto, R. Campo Alegre 687, 4169-007 Porto, Portugal.

A pesar de que la búsqueda de procesos estereoselectivos en el estado fundamental ha concentrado los esfuerzos de numerosas investigaciones durante el pasado siglo, el estudio de este tipo de procesos en niveles electrónicos superiores ha despertado el interés sólo en los últimos años,[1] por lo que se sabe relativamente poco acerca de cómo la información quiral puede influenciar la reactividad de una molécula en su estado excitado. Nuestra investigación se centra en el estudio de interacciones estereoselectivas entre cromóforos quirales de interés farmacológico, como los ácidos 2-arilpropiónicos empleados como antiinflamatorios, y desactivadores quirales de los estados excitados de dichos cromóforos.[2] Por ello, se han sintetizado unas diadas diastereoméricas compuestas por ketoprofeno únido covalentemente a dadores típicos de hidrógeno, como tetrahidrofurano o alquilbenceno. Estas estructuras contienen información quiral tanto en el cromóforo como en el desactivador, permitiendo el estudio de la influencia que dicha información quiral tiene en la desactivación, por abstracción de hidrógeno, del estado triplete del cromóforo.



El estudio, mediante fotólisis de destello laser y/o fotólisis en el estado estacionario, del estado excitado triplete del ketoprofeno en las disntintas diadas, puso de manifiesto el papel que la información quiral juega en el proceso de abstracción de hidrógeno,[3] observándose una notoria estereodiferenciación en las constantes de velocidad de dicho proceso. Los resultados fotofísicos obtenidos se complementaron con el estudio de los fotoproductos resultantes del proceso de abstracción de hidrógeno. La caracterización de estos fotoproductos se realizó tanto por RMN como por difracción de rayos-X de monocristal, permitiendo esta última técnica la determinación de la estereoquímica absoluta de los fotoproductos.

[1] Y. Inoue, *Chem. Rev.* **1992,** *92,* 741.
[2] M. A. Miranda, A. Lahoz, R. Martínez-Mánez, F. Boscá, J. V. Castell, J. Pérez-Prieto, *J. Am. Chem. Soc.* **1999,** *121,* 11569.
[3] U. Pischel, S. Abad, L. R. Domingo, F. Boscá, M. A. Miranda, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42,* 2531-2534.

IRRADIACIÓN DE ACILOXIMAS Y SU PARTICIPACIÓN EN PROCESOS DE CICLACIÓN INTRAMOLECULAR

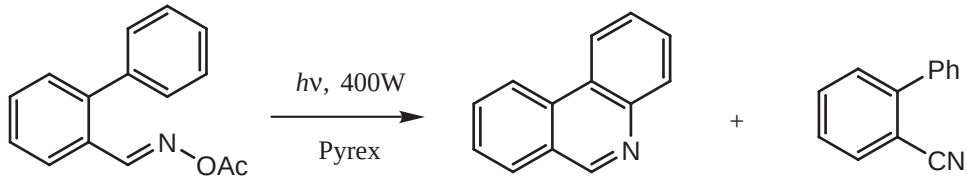
P. J. Campos, M. A. Rodríguez, R. Alonso

Dept. de Química, Univ. de La Rioja, Grupo de Síntesis Química de La Rioja, Unidad Asociada al CSIC, Madre de Dios, 53, 26006 Logroño, España.

Una estrategia atractiva para construir heterociclos nitrogenados supone la ciclación de un radical centrado en el nitrógeno sobre una olefina de manera intramolecular. En los últimos años se ha estudiado en nuestro grupo de investigación el comportamiento fotoquímico de iminas e iminas insaturadas, de forma que se ha llevado a cabo la preparación de quinolinas[1] e isoquinolinas[2] mediante irradiación de 1- y 2-azabutadienos, respectivamente. Recientemente, se ha desarrollado una nueva línea de investigación basada en el estudio fotoquímico de compuestos derivados de oxima y su aplicación como fotoiniciadores de polimerización en presencia de resinas, que presenta una gran aplicación industrial debido a su empleo en barnices de curado ultravioleta.[3]

El fundamento teórico de este comportamiento está basado en la ruptura fotoquímica del enlace N–O de la oxima generando radicales que inician la polimerización. Sin embargo, las aplicaciones sintéticas no han sido muy estudiadas.

En este trabajo se comenzó por la optimización de la reacción fotoquímica de la irradiación de derivados de ésteres de la oxima de 2-fenilbenzaldehído para la obtención de derivados de fenantridina.[4] Se estudiaron el efecto del disolvente, la influencia del grupo acilo y la presencia de diferentes grupos en el carbono de la oxima.



Los mejores resultados se obtuvieron con los acetatos de oxima utilizando como disolvente *t*-butanol, consiguiéndose en el caso del compuesto con un grupo metilo en el carbono de la oxima rendimientos excelentes. A partir de estos resultados se utilizó esta metodología sobre otros sustratos que presentan una estructura similar.

Agradecimientos. Ministerio de Educación y Ciencia (BQU 2001-1625), Universidad de La Rioja (API-04/06) y Comunidad Autónoma de La Rioja (ACPI-2003/08 y beca FPI) por su financiación.

[1] P. J. Campos, C.-Q. Tan, E. Añón, M. A. Rodríguez, *J. Org. Chem.* **1996,** *61,* 7195.
[2] P. J. Campos, M. Caro, M. A. Rodríguez, *Tetrahedron Lett.* **2001,** *42,* 3575.
[3] M. C. Malo, Tesis Doctoral, Universidad de La Rioja, 2002.
[4] B. García Vázquez, Tesis Doctoral, Universidad de La Rioja, 2003.

FOTODEGRADACIÓN SOLAR CATALIZADA POR TIO_2 DEL PESTICIDA METASYSTOX

A. M. Amat, A. Arques, A. García, J. Molina

Dept. de Ingeniería Textil y Papelera, Escuela Politécnica Superior de Alcoy, U.P.V. Paseo Viaducto 1, 03801 Alcoy, España. e-mail: aamat@txp.upv.es

La aplicación de técnicas de fotocatálisis para el tratamiento de contaminantes persistentes y especialmente problemáticos ha experimentado un notable incremento en los últimos años. Este interés es aún más pronunciado cuando la luz empleada es exclusivamente la radiación solar.

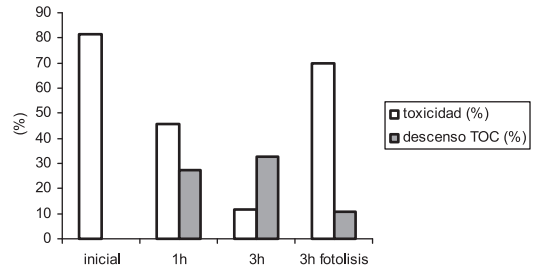
Entre los contaminantes que parecen tener mayores posibilidades de ser tratados con éxito mediante estos procesos, incluso a escala industrial, figuran los pesticidas debido a sus características de elevadas toxicidades frente a sistemas biológicos y a las concentraciones en que aparecen en las aguas de lavado de frutos y de envases vacíos que requieren un tratamiento previo a su posterior reciclado.

El metasystox es un producto comercial del pesticida metil-oxidemeton ampliamente utilizado en los cultivos de cítricos de la Comunidad Valenciana. Los análisis respirométricos de estos compuestos muestran su elevada toxicidad que impide en cualquier caso su tratamiento biológico.

Se han realizado experimentos de fotocatálisis solar utilizando el TiO_2 como fotocatalizador. La concentración de pesticida de las disoluciones tratadas se ha fijado en 0,05 y 0,1 g/l que corresponden a las concentraciones en que estos contaminantes suelen aparecer en las aguas de lavado y la cantidad de TiO_2 añadida se ha variado entre 0,2 y 2 g/l. Los resultados obtenidos muestran como óptima la adición de 0,5 g/l de catalizador. Los experimentos realizados en esas condiciones (0,1 g/l de metasystox y 1 g/l de TiO_2) dan los resultados que se muestran el la figura. Como puede apreciarse la fotocatálisis solar es capaz de reducir considerablemente la toxicidad del metasystox, aunque no disminuye el TOC de modo significativo.

Experimentos paralelos realizados en ausencia de catalizador (fotólisis) no evidencian disminución de la toxicidad pero si una ligera bajada de TOC que se explica por la probable evaporación de compuestos orgánicos no tóxicos incluidos en la formulación comercial.

Finalmente, los ensayos realizados en la oscuridad indican que el efecto de adsorción del pesticida sobre el TiO_2 es despreciable.



Variación de la toxicidad y del TOC tras un proceso de fotocatálisis solar de una disolución 0,1 g/l de metasystox con 1 g/l de TiO_2

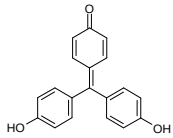
Agradecimientos. Los autores agradecen la financiación al Ministerio de Ciencia y Tecnología por el proyecto PPQ2003-07596-C03-03 y a los Fondos Feder. A. García agradece al Ministerio de Ciencia y Tecnología la beca FPI.

DEGRADACIÓN DEL ÁCIDO ROSÓLICO MEDIANTE FOTOCATÁLISIS SOLAR

A. M. Amat, A. Arques, S. Seguí, R. F. Vercher, A. Domenech

Dept. de Ingeniería Textil y Papelera, Escuela Politécnica Superior de Alcoy, U.P.V. Paseo Viaducto 1, 03801 Alcoy, España. e-mail: aamat@txp.upv.es

Los colorantes constituyen un serio problema medioambiental en regiones donde predomina la industria textil. Actualmente la legislación obliga a estas industrias a realizar algún tipo de tratamiento de sus efluentes previo al vertido a un cauce público. No obstante, los tratamientos más extendidos, procesos físicos seguidos de tanques de aireación o reactores biológicos aeróbicos no resultan suficientemente eficaces para degradar los colorante presentes, que llegan incluso en algunos casos a resultar tóxicos para la flora microbiana del sistema biológico.



Rosolic acid

La fotocatálisis solar, se presenta como una interesante alternativa con ventajas económicas y ecológicas. Para su aplicación pueden utilizarse diferentes fotocatalizadores, aunque los más ampliamente utilizados son el TiO_2 y el conocido como proceso foto-Fenton, basado en el uso de metales combinados con peróxido de hidrógeno.

En este trabajo hemos elegido como colorante modelo el ácido rosólico, un derivado del trifenilmetano que hemos tratado sucesivamente con dióxido de titanio y con reacciones tipo Fenton empleando de forma alternativa Fe (III), Cr (III) y Cr (VI) junto con H_2O_2. Los mejores resultados se obtuvieron usando Fe (III) (se alcanzó el 80 % de fotodegradación en solo 120 minutos de irradiación), aunque el TiO_2 también se mostró muy eficaz. La Tabla nos muestra las pseudoconstantes cinéticas obtenidas en ambos procesos tras el tratamiento de una disolución $2 \cdot 10^{-4}$ M del colorante en una planta piloto de detoxificación solar de 24 l de capacidad que aparece en la Figura. Las constantes de fotodegradación están basadas en medidas de HPLC y las de decoloración se refieren a medidas espectrofotométricas a 460 nm.

Figura. *planta piloto de detoxificación solar*

Tabla. *Constantes cinéticas de pseudo-primer orden obtenidas en el tratamiento del ácido rosólico por medio de TiO_2 y Fe (III) en un proceso Fenton*

	$k \cdot 10^{-3}$ kJ^{-1}	
	fotodegradación	**decoloración**
Fe (III) + H_2O_2	1,8	0,9
TiO_2 (0,2 g/l)	1,0	0,5
TiO_2 (2,5 g/l)	1,6	0,9

Agradecimientos. Los autores agradecen la financiación a la universidad Politécnica de Valencia y a los Fondos Feder. S. Seguí agradece a la Fundación José y Ana Royo.

CICLOREVERSIÓN DE 2,2-DIFENIL-3-FENIL-4-METILTIETANO MEDIANTE TRANSFERENCIA ELECTRÓNICA FOTOINDUCIDA POR SALES DE (TIA)PIRILIO

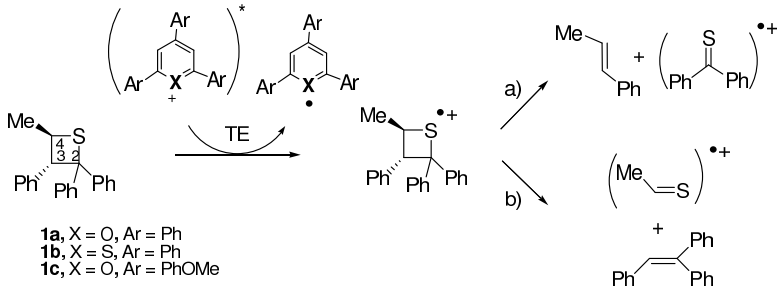
J. E. Argüello, R. Pérez-Ruiz, M. A. Miranda

Dept. de Química, Univ. Politécnica de Valencia. Camino de Vera s/n, 46022 Valencia, España. e-mail: juelar@qim.upv.es

La ciclorreversión (CR) por transferencia electrónica (TE) de ciclobutanos y oxetanos es de interés biológico, ya que está involucrada en la reparación del ADN. La CR de oxetanos interviene en la reparación fotoenzimática de los fotoproductos 6–4 de los sitios pirimidínicos del ADN por fotoliasas. Aunque la fotorreducción es el modo operante en sistemas biológicos, la fotooxidación es considerada también relevante en terapias de reparación de ADN.

Previamente se estudió la CR de oxetanos modelos usando sales de (tia)pirilio (**1**) como agentes fotosensibilizadores, demostrando que el estado excitado triplete de **1** esta involucrado en el proceso.[1] Análogamente, se estudió la CR oxidativa de tietanos por TE fotoinducida observando la ruptura del anillo en las posiciones S-C2 y C3-C4.[2]

Sin embargo, algunos aspectos fundamentales de la CR de tietanos, como la detección de intermedios utilizando técnicas resueltas en el tiempo y la influencia de la multiplicidad del estado excitado, requieren un mayor estudio. Por esto, en el presente trabajo, se ha estudiado la CR del 2,2-difenil-3-fenil-4-metiltietano con diferentes sales de (tia)pirilio. Resultados experimentales han indicado un modo de CR dando lugar a *trans*-β-metilestireno y tiobenzofenona como principales productos de reacción (ruptura S-C4 y C2-C3). Solamente **1a** y **1b** son reactivos, esto indica que el estado excitado triplete es el involucrado en la reacción. Esto último se confirma mediante experimentos de fotólisis de destello láser, por la cual se han obtenido las constantes de desactivación del triplete de **1b** por el tietano, así como la aparición de intermedios de reacción.



Agradecimientos. Ministerio de Educación y Ciencia (beca postdoctoral de JEA).

[1](a) M. A. Miranda, M. A. Izquierdo, F. Galindo, *Org. Lett.* **2001,** *3,* 1965. (b) M. A. Miranda, M. A. Izquierdo, F. Galindo, *J. Org. Chem.* **2002,** *67,* 4138. (c) R. Perez-Ruiz, M. A. Izquierdo, M. A. Miranda, *J. Org. Chem.* **2003,** *68,* 10103. (d) M. A. Miranda, M. A. Izquierdo, R. Perez-Ruiz, *J. Phys. Chem. A* **2003,** *107,* 2478. (e) M. A. Miranda, M. A. Izquierdo, *Chem. Comm.* **2003**,*3,* 364.

[2]K. Shima, A. Sazaki, K. Nakabayashi, M. Yasuda, *Bull. Chem. Soc. of Japan* **1992,** *65,* 1472.

UTILIZACIÓN DE AMARILLO DE ACRIDINA COMO FOTOCATALIZADOR SOLAR

A. M. Amat,[a] A. Arques,[a] L. Santos-Juanes,[a] F. Galindo,[b] M. A. Miranda[c]

a) Dept. de Ingeniería Textil y Papelera, Escuela Politécnica Superior de Alcoy, U.P.V., Paseo Viaducto 1, 03801 Alcoy, España. e-mail: aamat@txp.upv.es
b) Dept. de Química Inorgánica y Orgánica, Univ. Jaume I, 12071 Castellón. e-mail: francsico.galindo@qio.uji.es
c) Dept. de Química, Instituto de Tecnología Química UPV-CSIC, Univ. Politécnica de Valencia. 46022 Valencia, España. e-mail: mmiranda@qim.upv.es

La fotocatálisis solar es un método de tratamiento de aguas residuales industriales que presenta importantes ventajas, tanto desde el punto de vista económico como ecológico ya que se evita la adición de oxidantes químicos enérgicos. En este método, se utiliza un compuesto capaz de absorber la radiación solar y generar *in situ* el agente oxidante.

Algunos sensibilizadores orgánicos han sido utilizados para este propósito, entre ellos las sales de pirilio, con las que se han conseguido tratar varios tipos de contaminantes como fenoles y pesticidas.

El amarillo de acridina es otro compuesto que puede ser empleado como fotocatalizador solar. Para estudiar su eficacia se ha empleado como substrato el ácido ferúlico (ácido 4-hidroxi-3-metoxicinámico), un compuesto fenólico habitualmente presente en la industria alimentaria. Las irradiaciones se realizaron por medio de un simulador solar de 300 W de potencia, equipado con una lámpara de xenón cuyo espectro se ajusta al solar.

La figura 1 muestra que se consigue una casi completa eliminación del ácido ferúlico cuando se irradian 250 ml de una disolución 0,001 M de este compuesto, en presencia de una concentración de fotocatalizador de 10 mg/l. Estos resultados son claramente superiores a aquellos logrados con las sales de pirilio.

Por otra parte, estudios fotofísicos muestran una fuerte desactivación de la emisión de fluorescencia del amarillo de acridina en presencia del sustrato (Figura 2). Se observa una clara relación lineal entre el descenso de la emisión de fluorescencia y la concentración de substrato. Mediante aplicación de un tratamiento de Stern-Volmer, se deduce la constante de quenching bimolecular, k_q, que toma un valor de $4,4 \cdot 10^9$ M^{-1} s^{-1} en metanol.

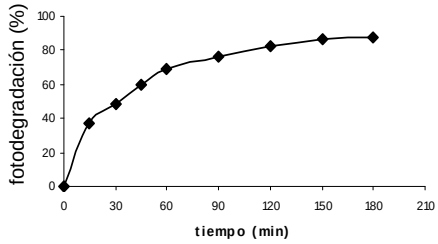


Figura 1

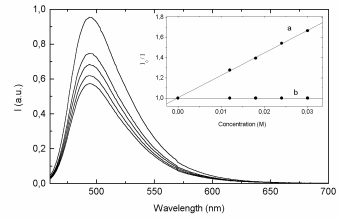


Figura 2

Agradecimientos. Los autores agradecen la financiación a la Universidad Politécnica de Valencia y a los Fondos Feder.

CELDAS SOLARES ORGÁNICAS BASADAS EN NANOTUBOS DE CARBONO

H. García, P. Atienzar

Instituto de Tecnología Química CSIC - UPV y Dept. de Química UPV, Avda de los Naranjos s/n, 46022 Valencia, Spain. e-mail: hgarcia@qim.upv.es

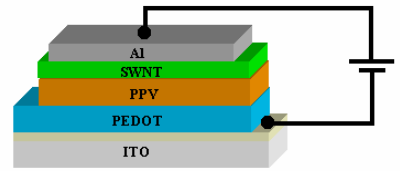
Una de las líneas de investigación de nanotecnología que está despertando más interés recientemente consiste en el desarrollo de celdas fotovoltaicas que conviertan la energía luminosa en energía eléctrica.[1] Cuando la aplicación obvia de este tipo de celdas fotovoltaicas es el aprovechamiento de la energía solar, estos sistemas se denominan celdas solares.

Nuestro grupo de investigación se encuentra actualmente desarrollando celdas solares orgánicas[2] consistentes en la aplicación de los nanotubos de carbono[3] de pared única como generadores de estados de separación de carga y transportadores de electrones. La eficiencia de las celdas solares depende en gran medida del procedimiento para depositar las capas del material basado en nanotubos de carbono sobre los electrodos y el espesor de las mismas. Mediante técnicas de deposición se pueden preparar films de espesores en la escala de nanómetros y construir celdas que contienen varios films de especies diferentes.

En estas celdas solares orgánicas, tan importante o más que la naturaleza molecular de los componentes es la forma como se disponen esos componentes de manera que exista un contacto íntimo entre capas de espesores nanométricos.

Los componentes de una celda solar orgánica se indican en el esquema.

En el póster se describirán ejemplos de estructuras de celdas orgánicas y se presentarán los datos de caracterización y su eficiencia en la conversión de energía solar.



Descripción de una celda orgánica solar

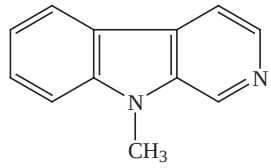
[1] M. Grätzel et al., *Nature* **1991,** *353,* 737.
[2] N. S. Sariciftci et al., *Appl. Phys. Lett.* **1993,** *62,* 585.
[3] P. V. Kamat et al., *J. Phys. Chem. B* **2004,** *108,* 17015.

REACCIONES DE TRANSFERENCIA PROTÓNICA FOTOINDUCIDAS DE LA N_9-METILBETACARBOLINA Y DEL N_9-METILHARMANO EN DISOLUCIONES ACUOSAS

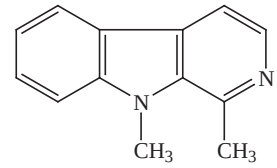
A. Sánchez-Coronilla, C. Carmona, M. A. Muñoz, M. Balón

Dept. de Química Física, Facultad de Farmacia, Univ. de Sevilla, c/Profesor García González nº 4, 41012 Sevilla. e-mail: balon@us.es

En esta comunicación se presenta un estudio de fluorescencia estática y con resolución temporal de la dinámica de las reacciones de transferencia protónica fotoinducidas, RTPF, de los derivados N_9-metilados de la betacarbolina, 9H-pirido[3,4-b]indol, (1), y del harmano, 1-metilbetacarbolina, (2), en disoluciones acuosas de diferentes pHs y en mezclas acuo-orgánicas.

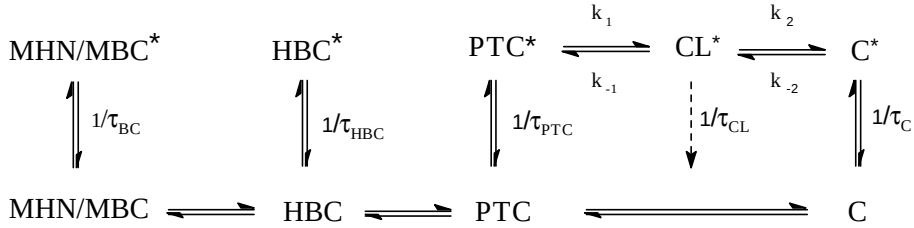


(1)



(2)

Los resultados de este estudio demuestran que, contrariamente a lo que habian supuesto otros autores,[1] estas reacciones RTPF siguen un mecanismo complejo, en varias etapas, con la intervención de distintos aductos o exciplejos. De hecho, el mecanismo es similar al observado previamente en medios de muy baja polaridad y en presencia de dadores protónicos fuertes:[2]



Agradecimientos. Los autores agradecen a la Dirección General de Investigación (BQU2002-01582, BQU2002-02217) y a la Junta de Andalucía la financiación de este trabajo.

[1] a) A. Dias, A. P. Varela, M. da Graça Miguel, R. S. Becker, H. D. Burrows, A. L. Maçanita, *J. Phys. Chem.* **1996,** *100,* 17970. b) S. Draxler, M. E. Draxler, *J. Phys. Chem.* **1993,** *97,* 11493.

[2] a) C. Carmona, M. Balón, M. Galán, G. Angulo, P. Guardado, M. A. Muñoz, *J. Phys. Chem. A* **2001,** *105,* 10334. b) C. Carmona, M. Balón, A. Sánchez-Coronilla, M. A. Muñoz, *J. Chem. Phys. A* **2004,** *108,* 1910.

ESTRUCTURA Y FOTOFÍSICA DE PIRROMETENOS COMO COLORANTES LÁSER

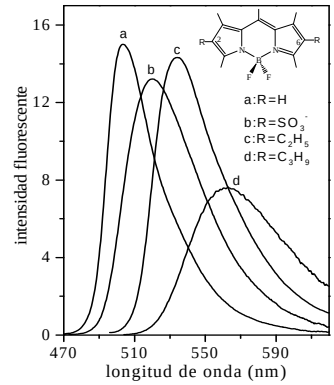
J. Bañuelos, F. López Arbeloa, H. Manzano, I. López Arbeloa

Dept. Química Física, Univ. País Vasco UPV/EHU, Apartado 644, 48080 Bilbao, España.
e-mail: qfpbaprj@lg.ehu.es

Los complejos dipirrometeno–BF_2 (PM) son la última gran familia de colorantes de laseo sintetizada. Presentan bandas intensas de absorción y emisión fluorescente en la región menos energética del espectro visible. Debido a su alto rendimiento cuántico de fluorescencia y su baja probabilidad de cruce intersistemas, rinden altas eficiencias láser. Además estos colorantes presentan una elevada fotoestabilidad, desplazando a las rodaminas como los colorantes más utilizadas en medios activos de láseres sintonizables, tanto en estado sólido como líquido.

En el presente trabajo se estudian las propiedades fotofísicas de PMs con diferentes sustituyentes (alquilos, sulfonatos, cianos y acetoximetileno). La presencia de un grupo metacriloiloxi polimerizable permite anclar covalentemente el cromóforo a cadenas poliméricas. El estudio se realiza tanto en disolución, considerando disolventes de distinta naturaleza, como en matrices poliméricas, donde el colorante se incorpora como dopante o unido covalentemente. Los resultados experimentales se complementan con cálculos mecanocuánticos realizados a distintos niveles (*ab initio* y semiempíricos) donde se presta especial atención a la geometría, la distribución electrónica y las propiedades de absorción y fluorescencia del cromóforo.

A partir de los rendimientos cuánticos y tiempos de vida de fluorescencia se discuten diferentes mecanismos de desactivación no-radiante en PMs. La presencia de sustituyentes voluminosos en posiciones 2 y 6 da lugar a una pérdida de la planaridad del cromóforo aumentando los procesos de conversión interna.[1] Por otro lado, sustituyentes con fuerte carácter aceptor de electrones provocan la formación de un estado de transferencia de carga intramolecular que da lugar a una pérdida global de la eficiencia fluorescente, sobre todo en medios polares.[2]



Espectros de fluorescencia de PMs.

Los estudios realizados muestran una buena correlación entre las propiedades fotofísicas y láser de PMs con la estructura molecular y las propiedades fisicoquímicas del medio. Por tanto, este estudio permite concluir que la búsqueda de las condiciones que mejoren las prestaciones láser de PMs puede abordarse desde un punto de vista fotofísico. Más aun, mediante cálculos mecanocuánticos se puede orientar la síntesis de nuevos PMs con propiedades ópticas específicas.

Agradecimientos. Trabajo financiado por el MEyC (MAT2004-04643-C03-02).

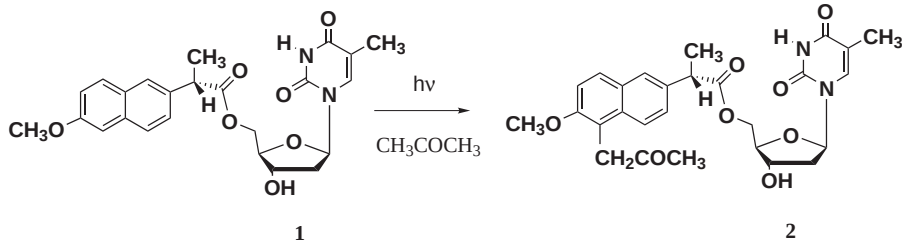
[1] J. Bañuelos, F. López Arbeloa, V. Martínez, T. Arbeloa, I. López, *J. Phys. Chem. A* **2004,** *108,* 5503.
[2] F. López Arbeloa, J. Bañuelos, V. Martínez, T. Arbeloa, I. López, *Chem. Phys. Chem.* **2004,** *5,* 1762.

ESTUDIO FOTOQUÍMICO DEL BICROMÓFORO NAFTALENO–TIMIDINA EN PRESENCIA DE ACETONA

N. Belmadoui, M. J. Climent, M. A. Miranda

Instituto de Tecnología Química UPV-CSIC / Dept. de Química, Univ. Politécnica de Valencia, Avda de los Naranjos s/n, 46022 Valencia, Spain. e-mail: mmiranda@qim.upv.es

La exposición solar puede causar lesiones fotoquímicas en el ADN de las células, que ocasionalmente inducen mutaciones cromosómicas y cáncer. Entre las principales lesiones estudiadas han sido descritas la formación de dimeros tipo ciclobutano, los aductos (6-4) pirimidina–pirimidona y los isómeros de valencia tipo Dewar. A longitudes de onda superiores a 290 nm, el ADN no es capaz de absorber luz y los efectos biológicos pueden ser producidos por fotosensibilizadores. Así, es conocido que los antiinflamatorios no esteroideos derivados del ácido 2-arilpropiónico fotosensibilizan el daño al ADN. En este trabajo se ha sintetizado un nucleósido modificado (**1**) que contiene una subestructura del ADN (timidina) unida covalentemente mediante un enlace ester al enantiómero *S*-naproxeno (NAP), para utilizarlo como modelo, en el estudio de las interacciones en el estado excitado y de los principales procesos fotofísicos y fotoquímicos involucrados en las fotorreacciones del ADN inducidas por este fármaco y sus consecuencias fotobiológicas.[1] La irradiaciónde **1** en acetona[2] dio lugar a la introducción de un grupo acetonilo en el anillo de naftaleno (**2**). Este comportamiento contrasta con el obtenido cuando se irradia timina o timidina en las mismas condiciones.[3] En este caso la presencia de acetona fotosensibiliza la formación de hasta seis dimeros ciclobutanicos diferentes y dos fotoproductos que contienen el grupo acetonilo en el anillo de timina. El mecanismo propuesto para la formación de **2** implica la transferencia electrónica desde el estado excitado singlete del NAP a la acetona. Medidas de fluorescencia apoyan el mecanismo, encontrándose una constante de desactivación del estado excitado de NAP por acetona de $2,7 \cdot 10^{10}$ $M^{-1}s^{-1}$.



CARTEL-10

[1]S. Encinas, M. J. Climent, S. Gil, M. A. Miranda, Urban O., Abrahamsson, J. Davidsson, *Chem. Phys. Chem.* **2004,** *5,* 1740.

[2]N. Belmadoui, M. J. Climent, M. A. Miranda, *Eur. JOC* (enviado).

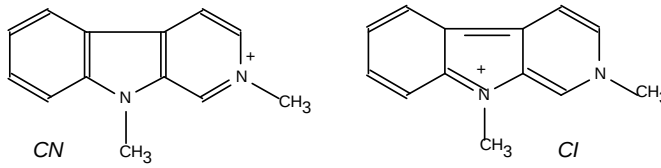
[3]J. Cadet, L. Voituriez, F. E. Hruska, L. -S. Kan, F. A. A. M. de Leeuw, C. Altona, *Can. J. Chem.* **1985,** *63,* 2861.

ESTUDIO DEL ISOMERISMO CONFORMACIONAL DE LOS CATIONES BETACARBOLÍNICOS EN DIFERENTES MEDIOS ACUOSOS

A. Sánchez-Coronilla, M. Balón, M. A. Muñoz, C. Carmona

Dept. de Química Física, Facultad de Farmacia, Univ. de Sevilla, 41012 Sevilla, Spain

En estudios previos sobre las reacciones de transferencia protónica fotoinducidas de la betacarbolina, se identificó un exciplejo llamado «cation like», CL, como el precursor en la formación de zwitteriones y cationes en el estado excitado.[1] La naturaleza de este exciplejo se analizó estudiando el comportamiento de dos compuestos modelos, el ácido N,N-dimetil-9H-pirido[3,4-b]indol-6-sulfónico y la N,N-dimetil-9H-pirido[3,4-b]indol en disoluciones de ácido sulfúrico de diferentes concentraciones. El análisis de los resultados mostró la existencia, en el estado fundamental, de dos cationes isoméricos en equilibrio: El catión normal, *CN*, y su isómero conformacional, *CI* con estructura tipo quinonoide. Así, concluimos que los llamados CL son cationes del tipo *CI* en los que la formación de complejos enlazados por puentes de hidrógeno a través del nitrógeno piridínico, provoca la parcial rehibridación de este nitrógeno y la consecuente deslocalización de la carga positiva sobre el nitrógeno pirrólico.



Curiosamente, el equilibrio entre ambos cationes se desplaza hacia la formación de *CI* al aumentar la concentración de ácido sulfúrico. No obstante, de acuerdo con nuestros resultados, este desplazamiento no está relacionado con la participación de un proceso de protonación sino, como postulamos en una comunicación anterior, con la estabilización de *CI* por la formación de puentes de hidrógeno con agregados de moléculas de agua existentes en estos medios. En este sentido, es bien sabido que la solvatación del ácido sulfúrico provoca la formación de los llamados clusters en los que la capacidad de formación de puentes de hidrógeno está reforzada.

En esta comunicación presentamos el estudio del equilibrio *CN/CI* en disoluciones acuosas de hidróxido sódico, y en disoluciones acuosas de cloruro sódico y cloruro cálcico. Los resultados experimentales muestran que al variar la concentración de base o de sal, el comportamiento del sistema es completamente similar al observado en presencia de ácido sulfúrico. Por tanto, podemos concluir que no es un proceso de protonación, sino un cambio en las propiedades dadoras/aceptoras del agua, el que desplaza el equilibrio entre ambos cationes.

Agradecimientos. Los autores agradecen a la Dirección General de Investigación (BQU2002-01582, BQU2002-02217) y a la Junta de Andalucía la financiación de este trabajo.

[1] a) C. Carmona, M. Balón, M. Galán, P. Guardado, M. A. Muñoz, *Photochem. Photobiol.* **2002,** *76,* 239. b) C. Carmona, M. Balón, A. Sánchez-Coronilla, M. A. Muñoz, *J. Phys. Chem. A* **2004,** *108,* 1910.

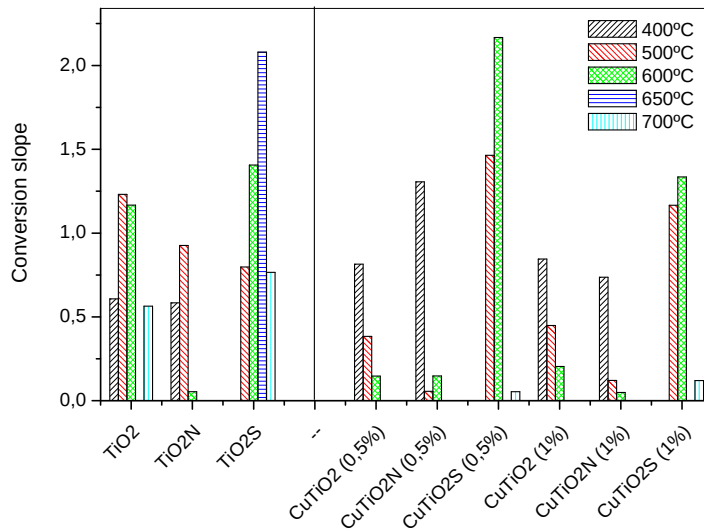
INFLUENCE OF THE PREPARATION PROCEDURE ON THE Cu-TiO_2 PHOTOCATALYTIC ACTIVITY

G. Colón, M. Maicu, M. C. Hidalgo, J.A. Navío

Instituto de Ciencia de Materiales de Sevilla, Centro Mixto Univ. de Sevilla-CSIC, Americo Vespucio 49, 41092 Sevilla, Spain. e-mail: colon@cica.es

Photocatalytic oxidation of phenol was performed over copper doped TiO_2 prepared by a sol-gel method. Different preparation methods were followed and a comparison with the undoped system was also made. A wide structural and surface characterisation of the catalysts was carried out in order to establish a correlation between the effect of sulfuric and nitric acids present in the initial solution on the Cu-TiO_2 photocatalytic properties.

The presence of sulfuric acid clearly stabilises the Cu-TiO_2 and TiO_2 structure and surface against sintering, maintaining anatase phase and relatively high surface area values with respect to the non sulfated Cu-TiO_2 or TiO_2. Best photocatalytic behaviour is found for sulfated TiO_2, as previously reported. In addition, the incorporation of Cu ions into the structure seems to enhance the photoactivity of the catalysts for acidified systems, being the sulfated one the most favourable photocatalyst. The optimum metal loading was found to be 0,5 molar % of Cu ions



Conversion slope for Cu doped and undoped TiO_2 photocatalysis calcined at different temperatures

ESTUDIO COMPARATIVO DE LA ACCIÓN LÁSER IR Y UV EN LA LIMPIEZA DE *GRAFFITIS* DEPOSITADOS SOBRE MATERIALES DE CONSTRUCCIÓN Y MOBILIARIO URBANO

C. Gómez,[a] A. Costela,[a] I. García-Moreno,[a] R. Sastre[b]

a) Instituto de Química-Física «Rocasolano», Serrano 119, 28006 Madrid, España.
b) Instituto de Ciencia y Tecnología de Polímeros, Juan de la Cierva 3, 28006 Madrid, España.

La limpieza láser es un procedimiento rápido y eficaz que evita el uso de disolventes tóxicos y contaminantes.[1] Además, el hecho de que cada material tenga una absorción característica permite su eliminación selectiva controlando con precisión la profundidad de la capa eliminada. El empleo de la tecnología láser combinado con el uso de técnicas analíticas permite identificar el sustrato, llevar a cabo un análisis de la capa superficial y controlar el proceso de limpieza en tiempo real.[2]

Se ha llevado a cabo un estudio comparativo del proceso de limpieza de *graffitis* depositados sobre materiales de construcción, mediante el uso de radiación UV a 308 nm (láser de excímero de XeCl) y de radiación IR a 1064 nm (láser de Nd:YAG). Se aplicó la técnica de espectroscopía de ruptura inducida por láser (LIBS) para el análisis elemental de las pinturas y de los sustratos empleados. La morfología de las superficies irradiadas se caracterizó por microscopía óptica y microscopía electrónica de barrido ambiental (ESEM). Los umbrales de ablación de las diferentes pinturas estudiadas sobre diferentes sustratos se determinaron por técnicas fotoacústicas.

El estudio de la evolución espectral de la pluma de ablación mediante la técnica LIBS, permitió un control «on line» del proceso, evitando posibles daños en la superficie del sustrato.[3] El análisis morfológico de las superficies irradiadas revela la existencia de una dependencia de la longitud de onda de irradiación en la eficiencia de ablación. En general, los umbrales de ablación determinados por métodos fotoacústicos confirman un proceso más rápido y eficaz a 1064 nm, si bien cuando el sustrato es vidrio la eliminación de la pintura a esta longitud de onda sólo se logra a fluencias elevadas, que dañan el soporte; sobre mármol la eliminación de la pintura conlleva en ocasiones también la eliminación de la capa de barniz. El láser de Nd:YAG presenta además otras ventajas adicionales e importantes desde un punto de vista económico y práctico, al ser más compacto y de manejo más sencillo.

[1] S. Klein, F. Fekrasanati, J. Hildenhangen, K. Dickmann, H. Uphoff, Y. Marakis, V. Zafiropulos, *Appl. Surf. Sci.* **2001,** *171,* 242.

[2] D. Anglos, S. Couris, C. Fotakis, *Appl. Spectrosc.* **1997,** *51,* 1025.

[3] M. Maravelaki, V. Zafiropulos, V. Kilikoglou, M. Kalaitzaki, C. Fotakis. *Spectrochim. Acta Part B* **1997,** *52,* 41.

ENTROPY CHANGES DRIVE THE ELECTRON TRANSFER REACTION OF TRIPLET FLAVIN MONONUCLEOTIDE FROM AROMATIC AMINO ACIDS IN CATION-ORGANIZED AQUEOUS MEDIA. A LASER-INDUCED OPTOACOUSTIC STUDY

L. Crovetto, V. Martínez-Junza, S. E. Braslavsky

Max-Planck-Institut für Bioanorganische Chemie (formerly Strahlenchemie), Postfach 10 13 65, 45413 Mülheim an der Ruhr, Germany. e-mail: crovetto@mpi-muelheim.mpg.de

The thermodynamic parameters for the electron transfer quenching of ^{3}FMN by tryptophan and tyrosine, $\Delta_{ET}H$ and $\Delta_{ET}V$, were obtained in aqueous solutions by the application of laser-induced optoacoustic spectroscopy at various temperatures. The $\Delta_{ET}H$ and $\Delta_{ET}V$ values include the electron transfer step plus the protonation step of the FMN anion radical and the deprotonation step of the protonated aminoacid cation radical. A linear correlation was found between the $\Delta_{ET}H$ and $\Delta_{ET}V$ values for tryptophan and for tyrosine in phosphate buffers of $[CH_3(CH_2)_3]_4N^+$, Li^+, NH_4^+, K^+, and Cs^+. The compensation between $\Delta_{ET}H$ and $\Delta_{ET}V$ within the salt series and the independent evaluation of $\Delta_{ET}G^0$ permitted the determination of the entropy change for the reaction, which is different for the two amino acids. The values of $\Delta_{ET}H$, $\Delta_{ET}V$, and $\Delta_{ET}S$ in each buffer are mainly determined by the changes in strength and probably number of hydrogen bonds between the reacting partners and water produced upon electron transfer, proton attachment to the FMN radical anion, and proton dettachment from the aminoacid radical cation. Similar to the findings with other photoinduced electron transfer reactions,[1] the $\Delta_{ET}V$ values linearly correlate with the tabulated entropy of organization of the water structure for the five cations.[2] The entropy change $\Delta_{ET}S$, quantitatively related to the $\Delta_{ET}V$ value, drives the electron transfer reaction in the case of highly organizing cations. The ratio $X = T\Delta_{ET}S/\Delta_{ET}V = (55 \pm 9)\,\mathrm{kJ\,cm^{-3}}$ for Trp as ^{3}FMN quencher is smaller than $X = (83 \pm 9)\,\mathrm{kJ\,cm^{-3}}$ for Tyr as quencher. These values are discussed in conjunction with the Marcus solvent reorganization energy, $\lambda = (183 \pm 2)\,\mathrm{kJ\,mol^{-1}}$ for Trp and $\lambda = (215 \pm 5)\,\mathrm{kJ\,mol^{-1}}$ for Tyr, which is different for the two quenchers but for each quencher independent of the salt present. The amino acid- and cation-dependent $\Delta_{ET}V$ is attributed to the solvent influence on the deprotonation of the aminoacid radical cation.

Acknowledgements. Luis Crovetto was supported by a post-doctoral fellowship from the Universidad de Granada and Víctor Martínez by a DAAD-La Caixa fellowship.

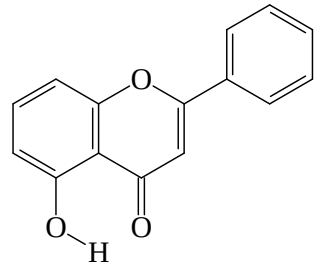
[1] C. D. Borsarelli, S. E. Braslavsky, *J. Phys. Chem. A* **1999,** *103,* 1719.
[2] Y. Marcus, *Ion Solvation,* John Wiley Sons, New York, 1985.

TOWARDS A PHOTOPHYSICAL MODEL FOR 5-HYDROXYFLAVONE

J. C. del Valle

Univ. Autónoma de Madrid, Dept. Química Física Aplicada, C-2-203, 28049 Cantoblanco, Madrid.

Conversely to what has hitherto been published, the 5-hydroxyflavone (5HF) proton transfer emission has been monitored in cyclohexane, hexane, 2-methylpropanol, ethanol, and ethyl ether, under xenon lamp photoexcitation.[1,2] The photophysics of 5-hydroxyflavone has been revised for the singlet and triplet manifold. Theoretical calculations at the B3LYP (density functional theory, DFT) and time-dependent DFT levels have been executed, and subsequently a photophysical plot has been constructed. An anomalous singlet-triplet splitting for a π, π^* configuration has been found in 5HF.



5-hydroxyflavone

Acknowledgements. We are greatly indebted to DGICYT of Spain for financial support (project: BQU2002-02106). Centro de Computación Científica de la Universidad Autónoma de Madrid is kindly acknowledged for computational support.

CARTEL-15

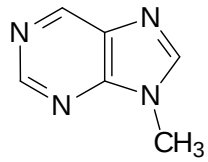
[1]P. T. Chou, Y. C. Chen, W. S. Yu, Y. M. Cheng, *Chem. Phys. Lett.* **2001,** *340,* 89.
[2]Y. Norikane, H. Itoh, T. Arai, *J. Photochem. Photobiol. A.* **2004,** *161,* 163.

PHOTOSTABILITY OF THE 9-ETHYLADENINE MOLECULE IN SOLUTION

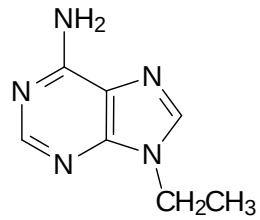
J. C. del Valle, C. Díaz-Oliva, P. Pérez, J. Catalán

Univ. Autónoma de Madrid, Dept. Química Física Aplicada, C-2-203, 28049 Cantoblanco, Madrid.

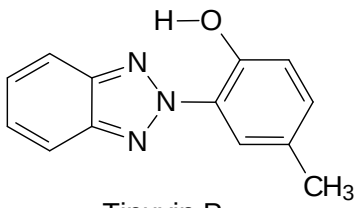
In this paper the photostability of the 9-ethyladenine in 2-propanol, dimethylsulfoxide (DMSO), cyclohexane and water is explored, and correspondingly compared with that of 9-methylpurine and Tinuvin P (Scheme). This last molecule is regarded as an archetype of photostability. It is proved that 9-ethyladenine is as photostable as Tinuvin P in hydrocarbon solvents, and as much more photostable than Tinuvin P to direct irradiation in polar and basic solvents as DMSO. These conclusions emphasize the potential photoprotection activity of 9-substituted adenine derivatives under direct irradiation in the DNA double-helix ensemble. It is worthy to point out that conversely to what has hitherto postulated, the adenine molecule is intrinsically photostable, and that is, the base-pairing to thimine by means of intermolecular hydrogen bonds does not provide additional photostability.



9-methylpurine



9-ethyladenine



Tinuvin P

Acknowledgements. We are greatly indebted to DGICYT of Spain for financial support (projects: BQU2002-02106).

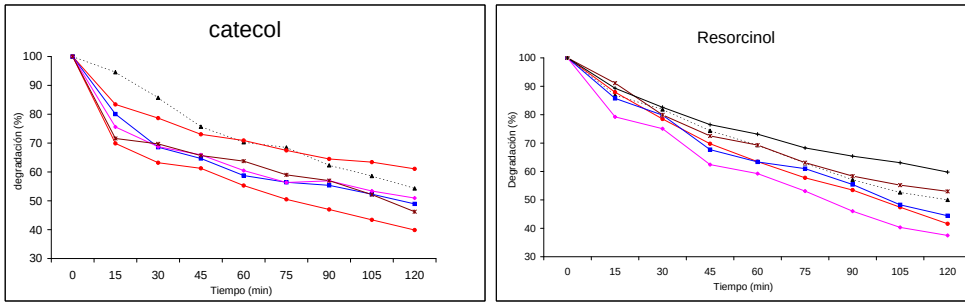
DEGRADACIÓN FOTOCATALÍTICA DE HIDROXIBENCENOS EN PRESENCIA DE ÁCIDO ACÉTICO

J. Araña, J. M. Doña Rodríguez, O. González Díaz, J. A. Herrera Melián, J. Pérez Peña

CIDIA-Dept. de Química-Univ. de Las Palmas de Gran Canaria, Edificio Central del Parque Científico-Tecnológico, Campus Universitario de Tafira, 35017 Las Palmas de Gran Canaria (España). e-mail: jdona@dqui.ulpgc.es

En los últimos años se han desarrollado numerosos trabajos en los que se indica que el tipo de interacción de una molécula con la superficie del catalizador marca de forma determinante cualquier proceso fotocatalítico. Del mismo modo cuando el proceso tiene lugar con mezclas de reactivos la competencia por los centros de adsorción puede ser determinante.

En el presente trabajo presentamos los resultados obtenidos de la degradación fotocatalítica del catecol, hidroquinona y resorcinol con TiO_2 en presencia de distintas concentraciones de ácido acético (Figura). Los resultados obtenidos han puesto de manifiesto que pequeñas concentraciones de este ácido (30–50 ppm) pueden mejorar la degradación de estos compuestos. Sin embargo, la concentración apropiada para mejorar la degradación cambia según el dihidroxibenceno estudiado.



Resultados de la degradación del catecol y resorcinol (75ppm) (en presencia de ácido acético en concentración: 0 ppm ▼, 10 ppm •, 20 ppm ■, 30 ppm ♦, 40 ppm x, 50 ppm +)

Los estudios FTIR realizados han puesto de manifiesto que debido a factores estéricos el catecol se adsorbe en centros diferentes que el resorcinol, mientras que la hidroquinona podría estar ocupando ambos tipos de centros. Estos estudios también han determinado que el ácido acético desplaza las moléculas de agua coordinada a Ti^{4+} principalmente y en menor proporción aquellas que interaccionan mediante puentes de hidrógeno. El desplazamiento de las moléculas de agua facilita la reacción de los acetatos con los huecos y del oxígeno con los electrones fotogenerados para dar radicales $O_2^{\cdot-}$. La formación de estos últimos radicales y la modificación de la distribución de moléculas de agua adsorbida en la superficie del TiO_2 en presencia de las concentraciones adecuadas de ácido acético podrían estar modificando y favoreciendo el mecanismo de degradación los dihidroxibencenos estudiados.

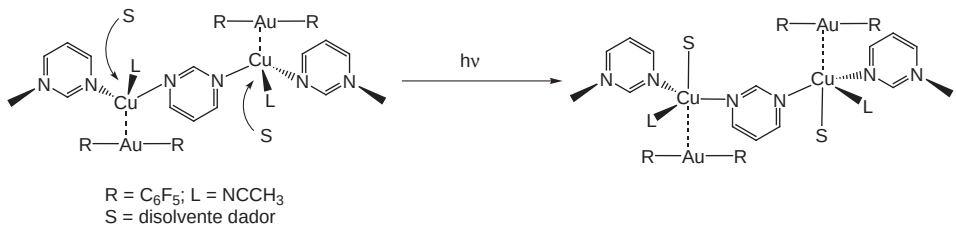
REACCIONES DE ESTADO EXCITADO EN COMPLEJOS HETEROPOLINUCLEARES CON INTERACCIONES Au (I)· · ·Cu (I)

E. J. Fernández,[a] A. Laguna,[b] J. M. López de Luzuriaga,[a] M. Monge,[a] M. Montiel,[a] M. E. Olmos,[a] M. Rodríguez[a]

a) Dept. de Química, Grupo de síntesis química de La Rioja, UA-CSIC, Madre de Dios 51, 26006 Logroño.
b) Dept. de Química Inorgánica, Instituto de Ciencia de Materiales de Aragón, Univ. de Zaragoza-CSIC, 50009 Zaragoza.

Las atracciones aurofílicas y la fotoluminiscencia de compuestos de Au (I) han hecho de la química de este metal uno de los más interesantes campos de investigación en los últimos años. Aunque hay un gran número de complejos en los que aparecen interacciones Au· · ·Au, la química de los correspondientes derivados heteropolinucleares se ha desarrollado en menor medida. Este tipo de materiales, en los que aparecen interacciones metalofílicas de capa cerrada del tipo Au· · ·M (M = Ag (I), Tl (I), Pd (0), Pt (0), etc.), presentan también propiedades fotofísicas muy interesantes así como un gran interés desde un punto de vista teórico en relación a la naturaleza de las interacciones intermetálicas.

Por otro lado, aunque son conocidas las interacciones metalofílicas Au (I)· · ·Cu (I) soportadas por la presencia de ligandos, no se han descrito hasta la fecha interacciones de este tipo no soportadas por puentes. Así, hemos preparado el derivado $[AuCu(C_6F_5)_2(C_4H_4N_2)(CH_3CN)]$ (**1**) que consiste en una cadena polimérica de átomos de Cu (I) y ligandos pirimidina alternados sobre la que aparecen unidades $[AuR_2]^-$ que interaccionan con los centros de Cu (I) a través de sus átomos de Au (I). Se ha llevado a cabo un estudio completo de las propiedades fotoluminiscentes de este derivado tanto en estado sólido como en disolución en diferentes condiciones. Un aspecto muy interesante del complejo **1** es que sufre una desactivación de su fotoluminiscencia de baja energía mediante un mecanismo de desactivación por formación de exciplejo en presencia de disolventes con capacidad dadora. El mecanismo consiste en un ataque nucleofílico a los centros de Cu (I) por formación de un intermedio de Cu (II) en el estado excitado que presenta una distorsión por aplanamiento lo que permite el ataque de la molécula de disolvente.



Además, se ha llevado a cabo la síntesis de diferentes complejos de Au (I)–Cu (I) variando el tipo de ligando unido a Cu (I), lo que permite obtener una gran variedad estructural y, por tanto, interesantes propiedades fotoluminiscentes.

SURFACE PHOTOCHEMISTRY: A DIFFUSE REFLECTANCE STUDY OF BENZOPHENONE INCLUDED WITHIN AlPO-5

I. Ferreira Machado,[a] T. J. F. Branco,[a] L. F. Vieira Ferreira,[a] A. Fernandes,[b] F. Ribeiro[b]

a) Centro de Química-Física Molecular, Instituto Superior Técnico, Av. Rovisco Pais 1049-001 Lisboa.
b) Centro de Eng. Biológica e Química-Grupo de Zeólitos, DEQ, IST, Av. Rovisco Pais 1049-001 Lisboa, Portugal. e-mail: ilfmachado@clix.pt

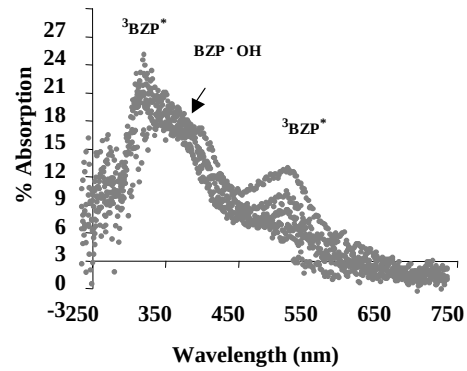
Photochemical studies in organized media use the substrate to modify the photochemical and photophysical behaviour of the included guest molecules. A well know guest can be use as a probe for the studies of the media itself.

Benzophenone (BZP) is an extremely useful molecule for probing new hosts. The $n \rightarrow \pi^*$ transition is known to be very sensitive to the nature of the environment and also exhibits a photochemistry which depends on the properties of the host.[1]

In this communication we present a diffuse reflectance study of BZP included within the channels of AlPO-5, an aluminophosphate framework having unidimensional channels[2] (AFI structure) and compare it with the photochemical behaviour of BZP within silicalite, a channel type support with hydrophobic character and interconnected channels.

The AlPO's environment has a certain degree of hydrophilic character which is shown by a blue shift of the (n, π^*) absorption band of BZP.

The transient absorption spectra of argon purged samples (fig.) revealed, superimposed on the triplet-triplet absorption of BZP, the hydroxyl-benzophenone radical (BZP·OH) absorption as the main transient species in the millisecond time scale.



Transient absorption spectra of BZP on AlPO (250 μmol g^{-1}). Curves were obtained 0 μs, 0.5 μs, 1 μs, 5 μs, 20000 μs after the laser pulse.

A lifetime distribution analysis will also be reported in which the unidirectional character of AlPO's channels *versus* the "zig-zag" two dimensional channels of silicalite determine the phosphorescence emission spectra and lifetime distribution of the probe.

CARTEL-19

[1] a) L. F. Vieira Ferreira, M. R. Vieira Ferreira, J. P. Da Silva, I. Ferreira Machado, A. S. Oliveira, J. V. Prata, *Photochem. Photobiol. Sci.* **2003,** *2,* 1. b) L. F. Vieira Ferreira, M. R. Vieira Ferreira, A. S. Oliveira, J. C. Moreira, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **2002,** *153,* 11.

[2] a) J. M. Bennett, J. P. Cohen, E. M. Flanigen, J. J. Pluth, J. V. Smith, *ACS Sym. Ser.* **1983,** *218,* 109. b) R. J. Francis, D. O'Hare, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1998,** 3133.

ESTUDIO ESPECTROFLUORIMÉTRICO DE ESTABILIDAD DEL TRIFLUSAL EN PRESENCIA DE MICELAS ZWITERIÓNICAS DE SULFOBETAÍNAS

M. Ferrit, F. Martínez, C. del Valle, M. López

Dept. de Química Física, Facultad de Farmacia, Universidad de Granada, Campus Cartuja s/n, 18071 Granada, España. e-mail: martimm@ugr.es

Los coloides de asociación (micelas, microemulsiones, vesículas, etc...) son considerados compartimentos líquidos que pueden ejercer un control sobre las constantes de equilibrio y velocidad de las reacciones. En previos trabajos se ha demostrado que la presencia de micelas catiónicas presentan una fuerte influencia en la hidrólisis alcalina del Triflusal (ácido 2-acetoxi-4-trifluorometilbenzoico)[1] y de otros salicilatos.[2] Las micelas zwiteriónicas son formas neutras capaces de incorporar aniones, los aniones podrían quedar incorporados a estas micelas electrostáticamente porque la densidad de carga de los centros catiónicos de amonio es mayor que las de los centros aniónicos del centro sulfonato,[3] por tanto estas atracciones podrían ser tratadas teóricamente.

En este trabajo se pretende realizar un estudio cinético del efecto que ejercen las micelas ziwiteriónicas de sulfobetainas en la hidrólisis alcalina del Triflusal, utilizando como surfactante hexadecilamonio-propano-sulfonato (SB3-16), los valores de concentración micelar critica (CMC) de la solución acuosa de surfactante han sido tomados de la bibliografía.[4] Las medidas cinéticas se han realizado mediante monitorización espectrofluorimétrica de la aparición del producto de hidrólisis (ác. 2-hidroxi-4-trifluorometilbenzoico o HTB) a $\lambda_{em} = 413\,\text{nm}$ y $\lambda_{exc} = 308\,\text{nm}$ a 37 °C a distintas concentraciones de NaOH: 0,005, 0,01 y 0,02 M y distintas concentraciones de SB3-16 comprendidas en el rango de 0–0,05 M.

Los resultados experimentales pueden ser tratados en términos del modelo cinético de pseudofase micelar

$$k_{obs} = \frac{k_W + k_M K_M C_D}{1 + K_M C_D}$$

donde k_W y k_M son las constantes cinéticas de pseudoprimer orden en fase acuosa y micelar respectivamente, K_M es la constante de unión del fármaco a la micela y C_D es la concentración de tensioactivo micelado calculada como $C_D = C - CMC$, donde C es la concentración de tensioactivo y CMC es la concentración micelar crítica.

La constante de velocidad de pseudoprimer orden disminuye a medida que aumenta la concentración de SB3-16, este efecto puede explicarse por las atracciones electrostáticas entre los centros catiónicos de amonio y el grupo ácido disociado del fármaco, podría atraer también los iónes hidróxilo, pero estos son más hidrofílicos que las moléculas disociadas del fármaco, con lo cual el fármaco está localizado más al interior de la micela de sulfobetaina protegiéndola de su hidrólisis en medio alcalino.

[1] M. J. Segovia, F. Martínez, J. M. Álvarez, *Colloids and Surface A* **1996,** *106,* 1.
[2] M. Ferrit, C. Del Valle, M. López, R. Luque, F. Martínez, *Journal of Pharmaceutical Science* **2004,** *93,* 461.
[3] K. Kallol, A. Pandey, S. Roy, *Colloids and Surface A* **2000,** *163,* 293.
[4] L. Brinchi, R. Germani, G. Savelli, C. A. Bunton, *Journal of Physical Organic Chemistry* **1999,** *12,* 890.

OPTIMIZACIÓN DE LAS PROPIEDADES LÁSER DEL PIRROMETENO 567 EN POLÍMEROS FLUORADOS

O. García,[a] D. del Agua,[a] I. García-Moreno,[b] A. Costela,[b] R. Sastre[a]

a) Instituto de Ciencia y Tecnología de Polímeros (CSIC), C/ Juan de la Cierva 3, 28006, Madrid
b) Instituto de Química-Física «Rocasolano» (CSIC), C/ Serrano, 117-119, 28006, Madrid.

En las últimas décadas el estudio de la fotofísica de colorantes láser ha experimentado un importante auge debido a la importancia tecnológica de este tipo de láseres.[1] Estudios previos han demostrado que las características láser de pirrometenos se correlacionan directamente con sus propiedades fotofísicas,[2] y sugieren que la comprensión de estas propiedades es fundamental a la hora de predecir las condiciones estructurales y ambientales (naturaleza del disolvente, concentración, temperatura, etc...) óptimas que permitan obtener las mejores prestaciones láser de estos colorantes.

De hecho, las propiedades fotofísicas del pirrometeno 567 (PM567) en disolución líquida se ven afectadas fundamentalmente por la polaridad del disolvente, mientras que la capacidad de protón-donor o aceptor ejerce una menor influencia. Se ha obtenido buena correlación entre la fluorescencia y las propiedades láser del PM567, de forma que este colorante muestra la mayor eficiencia láser (56 %) y rendimientos cuánticos de fluorescencia cercanos a la unidad (0,97) en disolventes polares/próticos como el trifluroetanol.[3] Estos resultados sugieren que la probabilidad de emisión fluorescente aumenta y la probabilidad de desactivación no-radiante o procesos de conversión interna disminuye en disolventes polares, sobretodo si son próticos.

Normalmente, el medio activo de láseres de colorante es una disolución líquida, sin embargo, la incorporación de colorantes láser en soportes sólidos pretende diseñar y desarrollar láseres sintonizables que presentan grandes ventajas tecnológicas respecto a los medios líquidos, como son su mejor manejabilidad, versatilidad y miniaturización del sistema láser, además de la ausencia de toxicidad e inflamabilidad de los disolventes orgánicos.

Tomando como referencia las propiedades fotofísicas que presenta el PM567 en disolución líquida hemos tratado de mejorar sus propiedades láser en estado sólido incorporando este colorante en matrices de naturaleza polimérica que mimeticen, por un lado, las propiedades observadas en disolventes fluorados y, por otro, las ventajas que presenta un medio sólido. A tal fin, se han sintetizado y caracterizado (RMN, DSC, IR...) nuevas matrices incorporando diferentes monómeros fluorados (metacrilato de trifluoroetilo, metacrilato de pentafluoropropilo y metacrilato de heptafluorobutilo); asimismo, se ha llevado a cabo un estudio sistemático de las propiedades láser (eficiencia, estabilidad) del PM567 y de la influencia que sobre ellas ejerce, no solo la composición y naturaleza monomérica de las matrices, lineales o entrecruzadas, sino también la proporción de flúor incorporada en las mismas.

[1] F. J. Duarte, *Tunable Laser Optics,* Academic Press: San Diego, 2003.

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

[3] F. López-Arbeloa, T. López-Arbeloa, I. López-Arbeloa, I. García-Moreno, A. Costela, R. Sastre, F. Amat-Guerri, *Chem. Phys.* **1998,** *236,* 331.

ACTIVACIÓN DE ENLACES P–C Y P–H EN COMPLEJOS DE PLATINO (II) CON LIGANDOS ALQUINILFOSFINA

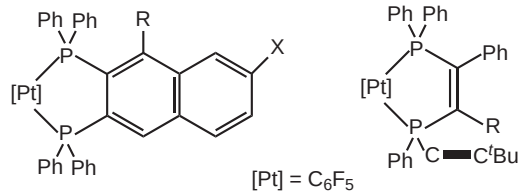
A. Díez,[a] J. Forniés,[b] A. García,[a] J. Gómez,[a] E. Lalinde,[a] M. T. Moreno[a]

a) Dept. de Química-Grupo de Síntesis Química de La Rioja, UA-CSIC, Univ. de La Rioja, 26006 Logroño.
b) Dept. de Química Inorgánica, Instituto de Ciencia de Materiales de Aragón, Univ. de Zaragoza-Consejo Superior de Investigaciones Científicas, 50009 Zaragoza.

Los ligandos alquinilfosfina, $PPh_2C{\equiv}CR$, muestran un comportamiento muy versátil en química de la coordinación. En particular, para el trabajo que se presenta son interesantes las reacciones térmicas de acoplamiento intramolecular de los fragmentos alquino de los ligandos previamente coordinados a través del átomo de fósforo a un centro metálico para formar complejos del tipo bis(difenilfosfino)naftaleno y la activación del enlace P–H por adición de una fosfina secundaria a un ligando $PPh_2C{\equiv}CR$ *P*-coordinado, descritas por Carty y col.[1] Por otro lado, nuestro grupo de trabajo ha descrito recientemente la ciclación de dos ligandos $PPh_2C{\equiv}CR$ *P*-coordinados promovida por la coordinación η^2–metal.[2]

En este trabajo se analiza y se compara la posibilidad de inducir acoplamiento intramolecular de alquinos de dos ligandos $PPh_2C{\equiv}CR$ *P*-coordinados al centro de Pt (II) en compuestos mononucleares del tipo *cis*-$[(C_6F_5)_2Pt(PPh_2C{\equiv}CR)_2]$ (R = ^{t}Bu, Ph, Tol, $C_6H_4C{\equiv}CR$) o mixtos *cis*-$[(C_6F_5)_2Pt(PPh_2C{\equiv}CR)(PPh_2C{\equiv}C^tBu)]$ (R = Ph, Tol) a través de procesos térmicos o fotoquímicos. Dependiendo de las condiciones de reacción empleadas y de los sustratos elegidos se obtienen compuestos del tipo bis(difenilfosfino)-naftaleno o *cis*-1,2-difosfinoalqueno (Figura).

Además se estudian las activaciones de los enlaces P–H o P–C en los compuestos catiónicos o neutros $[XPt(PPh_2H)(PPh_2C{\equiv}CPh)]^n$ [n = +1, X = benzo[*h*]quinolato; n = 0, X = *cis*-$(C_5F_6)_2$] promovidas, según el caso, espontáneamente, vía térmica o fotoquímica. Se discutirán los datos espectroscópicos, las estructuras cristalinas de algunos compuestos y las propiedades luminiscentes del complejo ortometalado.



[1]D. K. Johnson, T. Rukachaisirikul, Y. Sun, N. J. Taylor, A. J. Canty, A. J. Carty, *Inorg. Chem.* **1993,** *32,* 5544.
[2]I. Ara, J. Forniés, A. García, J. Gómez, E. Lalinde, M. T. Moreno, *Chem. Eur. J.* **2002,** *8,* 3698.

DETERMINACIÓN DE RENDIMIENTOS CUÁNTICOS DE $^1O_2$ EN MEDIOS MICROHETEROGÉNEOS

D. García Fresnadillo, D. E. Wetzler, G. Orellana

Dept. de Química Orgánica, Facultad de Química, Univ. Complutense de Madrid, Avda. Complutense s/n, 28040 Madrid, España. e-mail: dgfresna@quim.ucm.es

La fotogeneración de oxígeno molecular singlete ($^1O_2$) por sensibilización en medios microheterogéneos es de interés por sus aplicaciones en el campo de la síntesis orgánica,[1] la fotodescontaminación,[2] o la fotodesinfección usando luz solar.[3,4] Mientras que la cuantificación del $^1O_2$ fotogenerado en fase homogénea es un problema bien resuelto desde hace tiempo,[5] la determinación de rendimientos cuánticos de producción de oxígeno singlete (Φ_Δ) en medios microheterogéneos presenta numerosos problemas, comenzando por la elección de un sistema de referencia adecuado, que hacen difícil su evaluación.

Nuestro grupo de investigación ha medido la producción de $^1O_2$ en films del ionómero Nafión®-Na utilizando azul de metileno (MB) como fotosensibilizador, para caracterizar nuevos sistemas de referencia para la cuantificación de $^1O_2$. Para ello se ha integrado la señal de emisión del $^1O_2$ a 1270 nm, medida con resolución temporal, y se han efectuado correcciones por el índice de refracción del medio, la energía de excitación, la absorbancia de la muestra a λ_{exc}, la constante radiante y el tiempo de vida de emisión del $^1O_2$ en el medio. En la caracterización espectroscópica del sistema se han utilizado técnicas de estado estacionario (espectrofotometría de absorción y emisión UV-VIS) y con resolución temporal (emisión y absorción triplete-triplete) como se recoge en la Tabla. El valor de Φ_Δ para MB inmovilizado en el polímero seco es $0,24 \pm 0,03$ y en el polímero equilibrado con metanol se ha determinado un valor de $0,47 \pm 0,06$ ($\Phi_{\Delta\ MB}(\mathrm{MeOH}) = 0,51$). Los resultados obtenidos se han interpretado en función del microentorno donde se genera $^1O_2$ por el MB.

Tiempo de vida del oxígeno singlete (τ_Δ) y del triplete ^3MB (τ_T) en los diferentes medios estudiados

Medio	τ_Δ(µs)*	τ_T(µs)*
MB/Nafion-Na/aire	85	20
MB/Nafion-Na/O_2	90	5
MB/Nafion-Na/CH_2OH/aire	16	< 1
MB/CH_2OH/aire	10	< 1

*Error: ±20 %. La dispersión de los datos se atribuye al contenido variable de agua en el polímero

Agradecimientos. Los autores agradecen a la Unión Europea la financiación de esta investigación a través de los proyectos ICA4-CT-2002-10001 e ICA3-CT-2002-10028.

[1] A. Gilbert, J. Baggott, *Essentials of Molecular Photochemistry*, Blackwell, Oxford, 1991, p. 501-525.

[2] I. Kruk, *Reaction Processes en The Handbook of Environmental Chemistry*, Vol. 2 part I, O. Hutzinger ed., Springer, Berlin-Heidelberg, 1999, p. 89-138.

[3] R. A. Larson, K. A Marley, *Environmental Photochemistry en The Handbook of Environmental Chemistry*, Vol. 2 part L, P. Boule ed., Springer, Berlin-Heidelberg, 1999, p. 123-137.

[4] G. Orellana, M. E. Jiménez-Hernández, D. García-Fresnadillo, *Span. Pat. Appl.* 200302136.

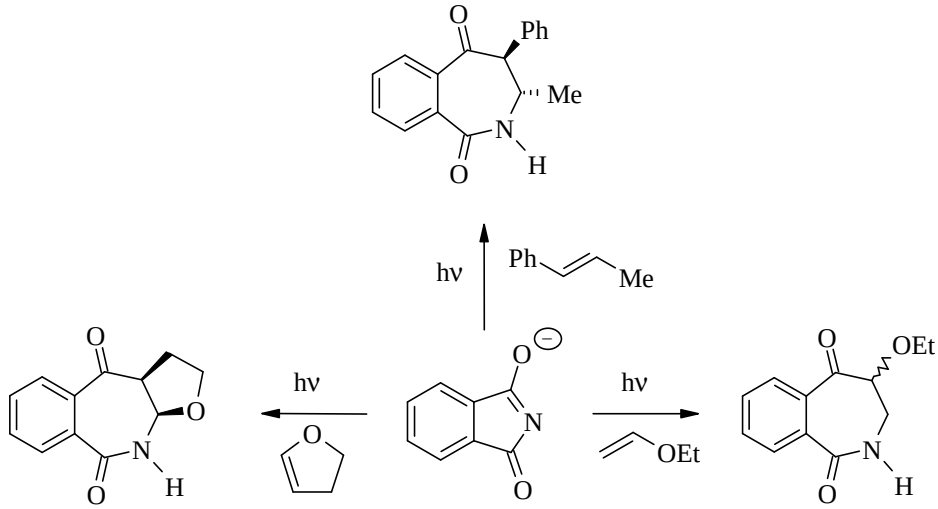
[5] F. Wilkinson, W. P. Helman, A. B. Ross, J. *Phys. Chem. Ref. Data* **1993,** *22,* 113. http://www.rcdc.nd.edu/RCDC/PhotoHomePage.html#SOX

REGIOSELECTIVIDAD DE LA FOTOCICLOADICIÓN [2+2] DEL ANIÓN FTALIMIDA CON VINIL-ÉTERES

R. Suau, R. García-Segura, E. Pérez-Inestrosa, F. Nájera

Dept. Química Orgánica, Facultad de Ciencias, Univ. de Málaga, Campus de Teatinos, 29071 Málaga, Spain. e-mail: segura@uma.es

La fotoquímica intermolecular de ftalimida y su base conjugada (FT-H↔FT⁻) depende en gran medida de la posición del equilibrio ácido-base. La irradiación del anión ftalimidato en presencia de dadores de hidrógeno, produce una transferencia electrónica que genera el radical ftalimidoilo y da lugar a una captura de hidrógeno.[1] Cuando el anión de ftalimida es la especie excitada, en presencia de alquenos y estirenos, se observa la fotocicloadición [2+2], al enlace C(O)–N, de forma regioselectiva y esteroespecífica dando lugar a [2]benzazepino-2,5-dionas en una reacción que procede desde el S_1.[2]



En esta comunicación se presentan los resultados obtenidos de la irradiación del anión ftalimidato con vinil-éteres. Esta reacción transcurre con la predecible regioselectividad cuando se utiliza etil-vinil-éter o etil-propenil-éter, mientras que con dihidropirano se obtiene la regioselectividad contraria. Por último, la fotocicloadición en presencia de dihidropirano se produce con la pérdida total de regioselectividad. El estudio fotoquímico y fotofísico de estos sistemas puede proporcionar información acerca de si el mecanismo de la reacción transcurre a través de un proceso concertado o birradicalario.

CARTEL-24

[1]C. Sánchez-Sánchez, E. Pérez-Inestrosa, R. García-Segura, R. Suau, *Tetrahedron* **2002,** *58,* 7267.
[2]R. Suau, C. Sánchez-Sánchez, E. Pérez-Inestrosa, R. García-Segura, *Eur. J. Org. Chem.* **2002,** 1903.

DEGRADACIÓN FOTOCATALÍTICA DE PESTICIDAS: REDUCCIÓN DE CARGA ORGÁNICA Y DE ECOTOXICIDAD

C. Garriga i Cabo, J. M. Doña Rodríguez, J. Araña, J. A. Herrera Melián, C. Fernández Rodríguez, O. González Díaz, J. Pérez Peña

CIDIA-FEAM, Parque Científico y Tecnológico de la Univ. de Las Palmas de Gran Canaria, Campus U. de Tafira, 35017 Las Palmas, Spain. e-mail: cristina.garriga101@doctorandos.ulpgc.es

Las explotaciones agrícolas y ganaderas actuales deben utilizar una gran cantidad de pesticidas, herbicidas y otros tipos de biocidas, para garantizar la producción y/o la salubridad de las instalaciones en las que se desarrollan dichas actividades.

El uso de pesticidas da lugar a efluentes acuosos contaminados, que incluyen también los restos que quedan en los recipientes que los contienen. Estos efluentes contaminados pasan directamente a las plantas y al suelo de las explotaciones, pudiendo percolar y llegar hasta los acuíferos de la zona, con el riesgo que esto implica para la salud pública.

Del mismo modo, se producen efluentes tóxicos, que pueden incluso ser de mayor volumen, durante el proceso de lavado de los recipientes para su retirada por los servicios de gestión de plásticos y embalajes, y este efluente suele ser directamente vertido al alcantarillado público.

Para el tratamiento de este tipo de efluentes se pueden utilizar diferentes Técnicas Avanzadas de Oxidación (TAO), que eliminen la carga orgánica y/o tóxica. Una de estas técnicas es la fotocatálisis heterogénea,[1] que a través de reacciones Red-Ox foto-inducidas en la superficie de un catalizador adecuado, puede producir la degradación e incluso una mineralización completa de los compuestos presentes en una disolución acuosa.

Se ha estudiado la degradación mediante fotocatálisis heterogénea de diferentes persticidas, así como la evolución de la ecotoxicidad de los mismos a lo largo de la degradación, obteniendo resultados positivos en ambos sentidos, aunque cabe destacar que, si bien la mineralización completa o casi completa se consigue de manera comparativamente rápida y sencilla, la disminución de la ecotoxicidad requiere mayores tiempos de reacción para alcanzar límites de toxicidad tolerables.

En la fotocatálisis heterogénea tiene gran importancia el catalizador utilizado, pues en su superficie o en zonas muy cercanas a ésta es donde se van a producir los procesos Red-Ox que van a favorecer la degradación de los compuestos presentes en el medio, por lo que, además del catalizador comercial utilizado habitualmente en esta técnica (TiO_2 Degussa P-25), se ha optimizado un catalizador mixto que incluye, además del catalizador comercial, una cantidad adecuada de carbón activo[2,3] (TiO_2-AC), que puede actuar como pre-concentrador de la materia orgánica en la superficie del fotocatalizador y que modifica el tamaño de las partículas, de manera que se obtiene una mejora apreciable de la decantabilidad, optimizándose la separación del catalizador y la fase acuosa, una vez finalizada la reacción de degradación.

[1] J.M. Herrmann, *Applied Catalysis B: Environmental* **1999,** *53,* 115.
[2] J. Araña, et al., *Applied Catalysis B: Environmental* **2005,** *44,* 153.
[3] J. Araña, et al., *Applied Catalysis B: Environmental* **2005,** *44,* 161.

TEMPERATURE AND PRESSURE DEPENDENCE OF THE RATE COEFFICIENT FOR THE REACTIONS OF 2-BUTANOL AND 2-METHYL-2-BUTANOL WITH Cl ATOMS GENERATED BY LASER-PHOTOLYSIS

A. Garzón, A. Notario, J. Albadalejo

Univ. de Castilla-La Mancha, Dept. de Química Física, Avda. Camilo José Cela, 10, 13071 Ciudad Real, Spain. e-mail: Andres.Garzon@uclm.es or Jose.Albaladejo@uclm.es

In marine areas, wave action generates airborne droplets of seawater from which the water can evaporate, leaving a suspended particle of the dissolved solids, mainly NaCl. It is possible the reactions of NaCl with gaseous species such as N_2O_5 or $ClONO_2$ to produce $ClNO_2$ and Cl_2, which can be photolysed for the sunlight to generate atomic chlorine.[1]

Atomic chlorine is highly reactive with organic and inorganic compounds, so that relatively small concentrations can compete with the main tropospheric oxidants (OH, NO_3 and O_3), playing an important role in the oxidation of volatile organic compounds (VOCs). The contribution of Cl to the oxidation of VOCs could be significant in areas where the concentration of Cl precursor species has been reported to be high, such as coastal boundary layer, and it may significantly contribute to the formation of ozone and other components of the photochemical smog in these areas.[2]

Alcohols are emitted into the atmosphere by different natural and anthropogenic sources. They have long been used in large quantities as industrial solvents and motor vehicle fuel additives.[3] Absolute rate coefficients have been measured for the gas phase reactions of chlorine atoms with 2-butanol (k_1) and 2-methyl-butanol (k_2) using the Pulsed Laser Photolysis–Resonance Fluorescence technique (PLP–RF), described in detail in a previous work,[4] over the pressure range 50–200 torr and the temperature range 267–385 K. No dependence with pressure has been observed. The obtained kinetic data by different temperatures were used to determine the Arrhenius expressions:

$k_1 = (6.16 \pm 0.58) \cdot 10^{-11} \cdot \exp[(173.63 \pm 28.74)/T]$, and

$k_2 = (2.48 \pm 0.17) \cdot 10^{-11} \cdot \exp[(327.55 \pm 21.40)/T]$ (in units cm^3 $molecule^{-1}$ s^{-1}).

Other important features were also estimated, such as lifetimes in the troposphere. The results from this work constitute, as far as we know, the first temperature dependence measurements for the reactions of Cl with the mentioned alcohols. The atmospherics implications will be also discussed.

[1] B. J. Finlayson-Pitts, J. N. Pitts, *Upper and Lower Atmosphere,* Academy Press, San Diego (California), 2000, p.180.

[2] B. J. Finlayson-Pitts, *Research on Chemical Intermediates* **1993,** *19,* 235.

[3] D. Grosjean, *J. Braz. Chem. Soc.* **1997,** *8,* 433.

[4] J. Albaladejo, A. Notario, C. A. Cuevas, B. Ballesteros, E. Martínez, *J. Atmos. Chem.* **2003,** *45,* 35.

MIGRACIÓN DE ENERGÍA EN COPOLÍMEROS DE *N*-VINILCARBAZOL/ESTIRENO

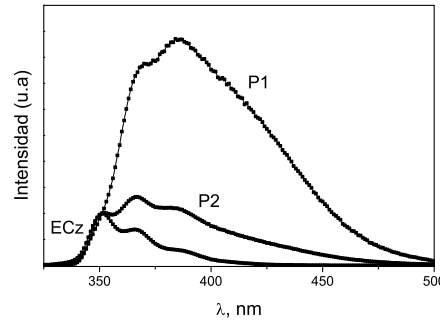
N. Gatica, F. Mendicuti

Dept. de Química Física, Univ. de Alcalá, 28871 Alcalá de Henares, Spain. e-mail: francisco.mendicuti@uah.es

Existen muchas propiedades sensibles a la estructura y conformación de un polímero. Dos de ellas las presentan polímeros que contienen grupos cromóforos: la formación de excímeros intramoleculares y la transferencia y migración de energía electrónica (RET) a lo largo de la cadena. La cuantía de ambos procesos puede ser evaluada por fluorescencia en estado estacionario y/o de resolución temporal.[1]

El grupo carbazol es un cromóforo extensamente estudiado que está presente en un alto número de polímeros que presentan características fotoconductoras y fotoluminescentes. El prototipo de este grupo de polímeros es el homopolímero poli(*N*-vinil carbazol) (PVCz). Ya que los excímeros actúan como trampas en la transferencia de energía, cualquier cambio que haga variar la cantidad de excímeros, como la concentración local de cromóforos, afectará también al proceso de migración de energía y, por tanto, a las propiedades fotoconductoras y fotoluminiscentes mencionadas.[2] Dicha concentración puede variarse preparando copolímeros con distintos contenidos de cromóforo carbazol.

En este trabajo se realiza un estudio de las dos propiedades anteriormente mencionadas en varios copolímeros de *N*-vinilcarbazol y estireno de diferentes composiciones. Las medidas de fluorescencia se realizaron en disoluciones diluidas de los copolímeros en disolventes de diferente viscosidad y en medios rígidos. La Figura muestra los espectros de emisión de fluorescencia del compuesto modelo etilcarbazol (ECz) y de dos copolímeros representativos. Los espectros de los polímeros muestran un ensanchamiento de la fluorescencia hacia el rojo respecto a la emisión de ECz que aumenta con el contenido de VCz y que se atribuye a la formación de excímeros intramoleculares entre grupos carbazol. Independientemente de la longitud de onda de excitación no se observa emisión del estireno. El estudio se complementa con el análisis de la polarización de la fluorescencia en medios rígidos. Los resultados se interpretan en términos de la influencia que la presencia del cromóforo benceno tiene en la cantidad de excímeros y en la eficiencia de RET entre grupos carbazol.



Espectros de emisión de ECz, P1 (77,7 % NVCz) y P2 (53,9 % NVCz). (THF, 0 °C, λ_{exc} =294 nm.)

Agradecimientos. Esta investigación ha sido realizada con la financiación de proyectos DGICYT (BQU2001-1158) y CAM (GR/MAT/0810/2004). N. Gatica agradece a CIPA-Chile la beca postdoctoral concedida.

[1] J. Lakowicz, *Principles of Fluorescence Spectroscopy*, Kluwer Academic/Plenum, New York, 1999, p. 1-21.
[2] J. Gallego, F. Mendicuti, W. Mattice, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.* **2003,** *41*, 1615.

ELIMINACIÓN DE RECUBRIMIENTO EN RECIPIENTES DE ALUMINIO POR ABLACIÓN LÁSER

C. Gómez,[a] A. Costela,[a] I. García-Moreno,[a] R. Sastre[b]

a) Instituto de Química-Física «Rocasolano», Serrano 119, 28006 Madrid, España.
b) Instituto de Ciencia y Tecnología de Polímeros, Juan de la Cierva 3, 28006 Madrid, España.

En la actualidad existen varios métodos para la eliminación de pintura de recubrimiento externo, generalmente mediante soluciones de limpieza que son potencialmente agentes corrosivos. La utilización de técnicas de ablación láser en la eliminación de este tipo de pinturas muestra importantes ventajas tales como, la ausencia de contaminación medioambiental y la capacidad de eliminación de las pinturas sin dañar el sustrato con eficiencia y selectividad.[1]

Se ha llevado a cabo un estudio comparativo del proceso de eliminación, inducido por radiación láser UV, visible e IR de un láser de Nd:YAG, de recubrimientos de aerosoles comerciales sobre soporte de aluminio. La técnica de espectroscopia de ruptura inducida por láser (LIBS) se empleó en el análisis elemental de los recubrimientos y del aluminio soporte. La morfología de las superficies irradiadas se caracterizó por microscopía óptica (OM) y se aplicaron técnicas fotoacústicas para la determinación de los umbrales de ablación con el fin de obtener una mayor caracterización del proceso ablativo.

El estudio de la evolución espectral de la pluma de ablación mediante la técnica LIBS permitió, para las tres radiaciones seleccionadas, un control «on line» del proceso, con el fin de prevenir daños en la superficie del aluminio.[2] El mecanismo de ablación depende significativamente de la longitud de onda de irradiación, tal y como indica el análisis morfológico de las superficies tratadas. Las técnicas fotoacústicas indican una mayor efectividad de la radiación IR en el proceso de limpieza pero, también, su mayor absorción sobre superficies metálicas, implica que tras la completa eliminación de la pintura se induzca fusión y aparición de cristales de aluminio resolidificado, lo que puede, sin embargo aportar mayor estabilidad al posterior repintado y recubrimiento del material. Este estudio revela la adecuación con fines industriales, del uso de tecnología láser en el decapado de pinturas de recubrimiento sobre un sustrato metálico, en concreto aluminio, aportando beneficios económicos y reduciendo el impacto medioambiental de los disolventes actualmente empleados.

[1] 25th EACMT (European Airlines Committee for Materials Technology) General Meeting, Athens, Greece, November 15-15, 1995.

[2] M. Maravelaki, V. Zafiropulos, V. Kilikoglou, M. Kalaitzaki, C. Fotakis. *Spectrochim. Acta Part B* **1997,** *52,* 41.

ESTUDIO COMPARATIVO DE LA DEGRADACIÓN FOTOCATALÍTICA DE ÁCIDOS Y ALCOHOLES ALIFÁTICOS

J. Araña, J. M. Doña Rodríguez, O. González Díaz, J. A. Herrera Melián, J. Pérez Peña

CIDIA-Dept. de Química-Univ. de Las Palmas de Gran Canaria, Edificio Central del Parque Científico-Tecnológico, Campus Universitario de Tafira, 35017 Las Palmas de Gran Canaria (España). e-mail: ogonzalez@dqui.ulpgc.es

La superficie del TiO_2 presenta distintos centros de adsorción con características ácido-base muy diferentes, sobre los que se adsorben las distintas moléculas estudiadas. La cercanía de estos adsorbatos a los centros fotocatalíticamente activos es uno de los factores a tener en cuenta en cualquier proceso fotocatalítico.[1]

En el presente trabajo se ha comparado la mineralización fotocatalítica de tres alcoholes alifáticos, metanol, etanol y 1-propanol con la de los ácidos carboxílicos correspondientes (ácido fórmico, ácido acético y ácido propanoico). Los resultados obtenidos han mostrado diferencias significativas en los procesos dependiendo de si el reactivo es un alcohol o el ácido correspondiente. Así por ejemplo se ha observado que la mineralización de los alcoholes estudiados en presencia de $S_2O_8^{2-}$ no se modifica respecto a los estudios en su ausencia. Sin embargo, la mineralización de los ácidos carboxílicos sí se ve modificada en presencia de este compuesto.

Los estudios FTIR realizados han puesto de manifiesto que los carboxilatos generados a partir de la oxidación de los alcoholes correspondientes se adsorben en los mismos centros que el agua coordinada a Ti^{4+}.

Sin embargo, los carboxilatos generados directamente a partir del ácido fórmico, acético o propanoico parecen adsorberse tanto en estos últimos centros como en aquellos en los que el agua se encuentra interactuando mediante puentes de hidrógeno.

De esta forma se ha propuesto que las diferencias observadas en la mineralización de estos compuestos son debidas principalmente a cambios en los centros de adsorción de los carboxilatos generados.

[1] C. Minero, F. Catozzo, E. Pelizzetti, *Langmuir* **1992,** *8,* 481.

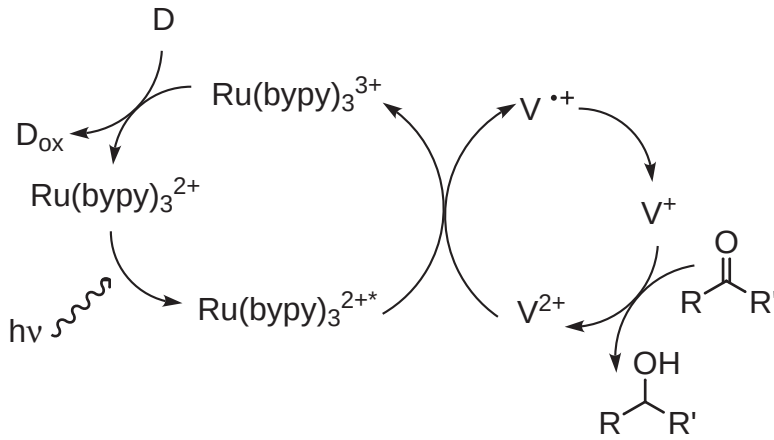
REACCIÓN DE MEERWEIN-PONNDORF-VERLEY EN AUSENCIA DE ÁCIDOS Y MEDIANTE UN SISTEMA FOTOCATALÍTICO DE $Ru(bypy)_3^{2+}$

J. R. Herance,[a] J. L. Bourdelande,[a] J. Marquet,[a] H. García[b]

a) Dept. de Química, Univ. Autónoma de Barcelona , 08193 Bellaterra, Barcelona, Spain.
b) Instituto de Tecnología Química CSIC-UPV, Univ. Politécnica de Valencia, Avda. de los Naranjos s/n, 460022 Valencia, Spain.

La fotocatálisis ha sido ampliamente utilizada para la degradación de compuestos orgánicos. En contraste con el gran número de publicaciones en ese campo, son mucho más escasos los ejemplos que se conocen para la obtención de productos deseados. La fotocatálisis aplicada a las reacciones orgánicas permite tener la ventaja de eliminar ácidos y bases del medio de reacción, así como la realización de éstas reacciones a temperatura ambiente.

En el presente trabajo presentamos la fotocatálisis selectiva para la reducción de carbonilos usando como fotocatalizador $Ru(bypy)_3^{2+}$ y viológenos.



A partir de los rendimientos obtenidos en la formación de metil mandelato con el uso de distintos tipos de viológenos, se pudo concluir que la etapa determinante de la velocidad era la transferencia electrónica fotoinducida entre el $Ru(bypy)_3^{2+}$ y los viológenos.

CARACTERIZACIÓN ÓPTICA DE POLÍMEROS DE PERILENO MEDIANTE ESPECTROSCOPÍA DE FLUORESCENCIA DE MOLÉCULAS INDIVIDUALES

J. Hernando,[a,b] P. de Witte,[c] E. van Dijk,[b] R. Nolte,[c] A. Rowan,[c] M. García-Parajó,[b] N. van Hulst[b]

a) Dept. de Química, Univ. Autónoma de Barcelona, 08193 Cerdañola del Vallés, España. e-mail: jordi.hernando@uab.es
b) Dept. de Óptica Aplicada, Univ. de Twente, P.O. 217, 7500 AE Enschede, Países Bajos.
c) Dept. de Química Orgánica, Univ. de Nijmegen, Toernooiveld 1, 6525 ED Nijmegen, Países Bajos.

Debido a sus especiales características ópticas y electrónicas, diversos derivados de perileno han sido utilizados como materiales semiconductores de tipo *n* en el desarrollo de células fotovoltaicas orgánicas.[1] Sin embargo, a día de hoy el rendimiento (η) de esos dispositivos es todavía bastante limitado. Recientemente, se ha propuesto que la mejora de η puede conseguirse mediante el uso de compuestos en los que las moléculas de perileno se hallen altamente ordenadas y empaquetadas.[2] Ello debería favorecer la difusión de la excitación electrónica a largas distancias, así como la separación de cargas y su posterior transporte. Con el objetivo de satisfacer esas condiciones, hemos llevado a cabo en nuestro laboratorio la síntesis y caracterización de un nuevo tipo de polímero de perileno.

En concreto, en este trabajo se han preparado poliisocianidas de perileno, polímeros que presentan una estructura rígida y estable, así como un ordenamiento helicoidal de las moléculas de cromóforo.[3] Sus propiedades ópticas han sido investigadas mediante la espectroscopia de fluorescencia de una sola molécula, que permite el estudio por separado del comportamiento de cadenas individuales de polímero. Mediante esta técnica se ha determinado que: *a*) existen grupos de moléculas de perileno que absorben luz de forma cooperativa y sobre los cuales la excitación electrónica se halla deslocalizada; *b*) sometidos a continua irradiación, los polímeros muestran un rápido decaimiento de la intensidad y del tiempo de vida de fluorescencia, lo que sugiere la existencia de procesos de separación de cargas intramoleculares.[4] Todo ello hace de los polímeros de perileno preparados buenos candidatos para ser probados en el desarrollo de células fotovoltaicas orgánicas.

Agradecimientos. J. H. agradece la ayuda de la UE (beca Marie-Curie) y del MCyT (contrato Ramón y Cajal).

[1] a) C. W. Tang, *Appl. Phys. Lett.* **1986,** *48,* 183. b) D. Wöhrle, D. Meissner, *Adv. Mater.* **1991,** *3,* 129. c) L. Schmidt-Mende, A. Fechtenkötter, K. Müllen, E. Moons, R. H. Friend, J. D. MacKenzie, *Science* **2001,** *293,* 1119.

[2] a) H. Sirringhaus, P. J. Brown, R. H. Friend, M. M. Nielsen, K. Bechgaard, B. M. W. Langeveld-Voss, A. J. H. Spiering, R. A. J. Janssen, E. W. Meijer, P. Herwig, W. de Leeuw, *Nature* **1999,** *401,* 685. b) P. Peumans, S. Uchida, S. R. Forrest, *Nature* **2003,** *425,* 158.

[3] J. Hernando, P. A. J. de Witte, E. M. H. P. van Dijk, J. Korterik, R. J. M. Nolte, A. E. Rowan, M. F. García-Parajó, N. F. van Hulst, *Angew. Chem., Intl. Ed.* **2004,** *43,* 4045.

[4] P. A. J. de Witte, J. Hernando, E. M. H. P. van Dijk, M. F. García-Parajó, N. F. van Hulst, R. J. M. Nolte, A. E. Rowan, enviado.

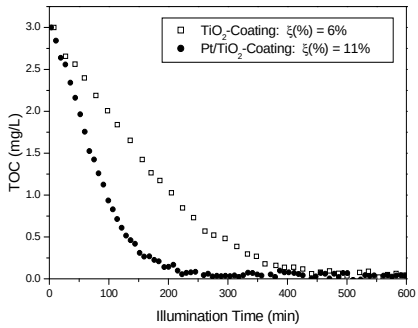
HIGH ENHANCEMENT OF THE PHOTOCATALYTIC ACTIVITY OF TiO_2 SUPPORTED ON SINTERED GLASS BY PLATINISATION

M. C. Hidalgo,[a,b] G. Colón,[a] M. Macías,[a] J. A. Navío, [a] D. Bahnemann[b]

a) Instituto de Ciencia de Materiales de Sevilla, Centro Mixto Univ. de Sevilla-CSIC, Americo Vespucio 49, 41092 Sevilla, Spain. e-mail: mchidalgo@icmse.csic.es
b) Institut für Technische Chemie, Univ. Hannover, Callinstraße 3, D-30167 Hannover, Germany.

In the last decades TiO_2 photocatalysis has been the subject of much research as a convenient route to the purification of air and water and the provision of self-cleaning surfaces.[1] In a previous work, a synthetic route for preparing supported TiO_2 based on the thermal hydrolysis of titanium oxysulfate was optimised.[2] Now, this optimised supported TiO_2 on sintered borosilicate glass (100–160 µm pore size) was platinised by photodeposition of hexachloroplatinic (IV) acid by prolonged irradiation in presence of isopropanol as sacrificial agent and under N_2 atmosphere, being the amount of deposited platinum 0.5% (weight total related to the amount of TiO_2).

The platinised coatings were characterised by scanning electron microscopy (SEM), X-Ray Diffraction (XRD), and diffuse reflectance UV-Vis spectroscopy. The photocatalytic activity of the supported TiO_2, pure and after platinisation, was tested for different model reactions; such as the photooxidation of glucose in water, the photodegradation of phenol and the photoreduction of Cr (VI).



Degradation of glucose with the illumination time over the supported TiO_2, pure and platinum-doped

Differences in the photonic efficiencies for the different reactions could be found. In the case of the photooxidation of glucose, an improvement close to 100% of the activity of the coatings after platinisation could be observed, increasing from a value of photonic efficiency of about 6% to a value around 11% for the total mineralisation of glucose. No appreciable deactivation of the platinum-doped coatings could be observed after repeated successive experiments (150 hours of operation), even working at a relatively high flow rate (40 l/h). Either the pure TiO_2 or the platinised coatings achieved total mineralisation even of the last traces of organic carbon during the tests of degradation of glucose in water.

The effect of platinisation on the TiO_2 coatings was studied on the basis of proposed mechanisms.

[1] A. Fujishima, T. N. Rao, D. A. Tryk, *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews* **2000,** *1,* 1.

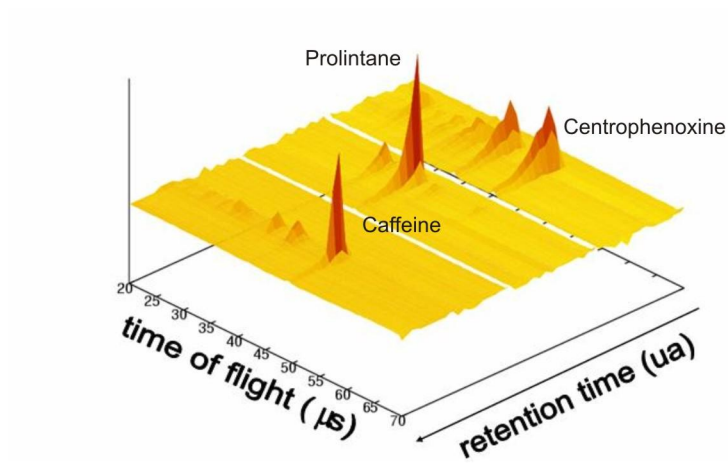
[2] M. C. Hidalgo, D. Bahnemann, Submitted to *Applied Catalysis B* **2005.**

PERFORMANCE OF A GAS CHROMATOGRAPHIC TECHNIQUE WITH LASER MULTIPHOTON IONIZATION AND TIME-OF-FLIGHT MASS SPECTROMETRY

J. G. Izquierdo,[a] G. Pino,[a] M. Menéndez,[a] R. Izquierdo-Hornillos[b] J. E. Verdasco,[a] L. Bañares,[a]

a) Dept. de Química Física I, Facultad de Química, Univ. Complutense, 28040 Madrid, Spain.
b) Dept. de Química Analítica, Facultad de Química, Univ. Complutense, 28040 Madrid, Spain.

A novel analytical method which combines gas chromatography and laser multiphoton ionization (MPI) with time-of-flight mass spectrometry (TOFMS) is presented. MPI-TOFMS represents a highly selective and sensitive detection technique for gas chromatography (GC) that can compete quite favorably with conventional techniques such as flame ionization (FID) or electron-bombardment quadrupole mass spectrometry (MS). In this work, we present the first results in which the GC-MPI-TOFMS technique has been employed to analyze traces of some prototype polyaromatic hydrocarbons and stimulant drugs. The components of different mixtures were separated by GC in a capillary column and the eluted compounds ionized by laser MPI at 266 nm. The TOF mass spectra of the different components of the mixtures were recorded at 0.5 s time intervals. The technique allows the specific mass spectra of each sample component to be recorded as a function of time, yielding a three-dimensional (3D) chromatogram, in which the retention time and the identification of the compound are obtained in just one run (see the figure for a mixture of three stimulant drugs). Superior sensitivity and selectivity of the present technique in comparison with conventional GC-FID and GC-MS are demonstrated.



GC-MPI-TOFMS 3D chromatogram corresponding to a mixture of 2 ppm of the stimulant drugs caffeine, prolintane and centrophenoxine at a laser wavelength of 266 nm.

INFRARED AND ULTRAVIOLET LASER ABLATION MECHANISMS OF SiO

L. Díaz-Sol,[b] M. Santos,[b] J. A. Torresano,[b] M. Castillejo,[a] M. Jadraque,[a] M. Martín,[a] M. Oujja,[a] E. Rebollar[a]

a) Instituto de Química-Física «Rocasolano», C.S.I.C. Serrano 119, 28006 Madrid.
b) Instituto de Estructura de la Materia, C.S.I.C. Serrano 121, 28006 Madrid, Spain.

Ablation of silicon monoxide targets, at different laser wavelengths, in vacuum and under reactive atmospheres, is an efficient route for the synthesis of Si_xO_y deposits with photoluminiscent properties,[1] Si nanowires[2,3] with applications as chemical sensors[4] and $Si_xO_yH_z$ films[5] The properties of final deposits are strongly dependent on composition and dynamics of the ablation plume. Spatial distribution, collisional properties and size of free clusters in the ablation plume influence the photoluminiscence spectra of silicon cluster deposits.[6] Small gas phase Si suboxide clusters, generated in the ablation, play an important role in the nucleation and growth of Si nanowires.[7,8]

In this work the ablation mechanisms of SiO targets have been investigated at infrared and ultraviolet laser wavelengths. Plume composition and dynamics, internal energy disposal and phase transformations in the target, are studied as a function of wavelength and fluence of the ablation laser. At 10.53 µm ablation, time distributions of ejected SiO, measured at different distances above the surface target, in the range of fluences of 0.6–3 J cm^{-2}, are characteristic of thermal ablation, yielding estimated temperatures in the surface from 1300 to 3350 K. Energy channelled as rotational energy of ejected SiO scales up with increasing fluence. Time distribution of SiO in the plume, obtained at 248 nm laser ablation, are measured at different distances above the target, yielding most probable velocities, v_{mp}, that increase with distance and have a weak trend to decrease at increasing laser fluence. Ablation at 266 nm yields multicomponent time distributions for Si, SiO and Si_2. The fastest component shows similar dependence on distance and fluence as the time distributions obtained at 248 nm. Most probable velocity of fast and slow components is similar for Si, SiO and Si_2. It is proposed that time distributions at 248 nm ablation and the fast component at 266 nm reflect the participation of ionic species in the plume that undergoes ion–electron recombination followed by fragmentation into the observed neutrals. At 10.53 nm laser ablation, phase transformation takes place in the target at fluences above 0.6 J cm^{-2}, yielding Si nanocrystals of size increasing with fluence. Phase transformation is not observed at 308 and 248 nm laser ablation wavelengths even at fluences higher than 0.6 and 1.6 J cm^{-2}, respectively.

Acknowledgements. Financial support by Spanish DGI, MCyT (BQU2003-08531-C02) is acknowledged. ER and MJ thank C.S.I.C. and CORESAL for scholarships.

[1] I. A. Movtchan, W. Marine, R. W. Dreyfus, H. C. Lee, M. Sentis, M. Autric, *Appl. Surf. Sci.* **1996,** *96-98,* 251.
[2] R-Q. Zhang, Y. Lifshitz, S-T. Lee, *Adv. Mater.* **2003,** *15,* 635.
[3] Y. H. Tang, Y. F. Zhang, N. Wang, W. S. Shi, C. S. lee, I. Bello, S. T. Lee, *J. Vac. Sci. Techn.* **2001,** *B 19,* 317.
[4] X. T. Zhou, J. Q. Hu, C. P. Li, D. D. D. Ma, C. S. Lee, S. T. Lee, *Chem. Phys. Lett.* **2003,** *369,* 220.
[5] V. Drinek, Z. Bastl, J. Subrt, A. Yabe, J. Pola, *J. Mater. Chem.* **2002,** *12,* 1800.
[6] L. Patrone, D. Nelson, V. I. Safarov, M. Sentis, W. Marine, *J. Appl. Phys.* **2000,** *87,* 3829.
[7] R. Q. Zhang, M. N. Zhao, S. T. Lee, *Phys. Rev. Lett.* **2004,** *93,* 095503.
[8] W. C. Lu, C. Z. Wang, V. Nguyen, M. W. Schmidt, M. S. Gordon, K. M. Ho, *J. Phys. Chem. A* **2003,** *107,* 6936.

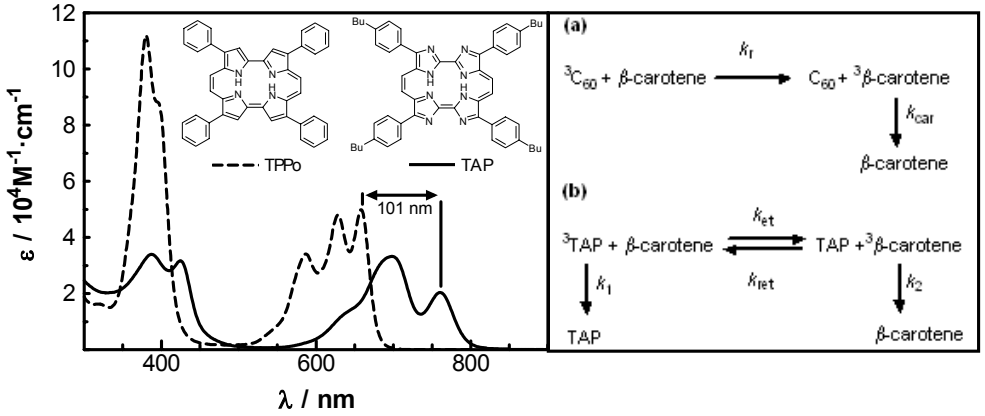
TRANSFERENCIA DE ENERGÍA REVERSIBLE EN EL SISTEMA AZAPORFICENO–β-CAROTENO

A. M. Jiménez, N. Rubio, S. Nonell, D. Sánchez-García, Ó. Rey, J. I. Borrell, J. Teixidó

Grup d'Enginyeria Molecular, Institut Químic de Sarrià, Vía Augusta 390, 08017 Barcelona, España.

La necesidad de nuevos fotosensibilizadores para Terapia Fotodinámica propició el diseño y la posterior síntesis de una nueva familia de porfirinoides: los 3,6,13,16-tetraazaporficenos.[1] En concreto, el 2,7,12,17-tetra-(*p*-butilfenil)-3,6,13,16-tetraazaporficeno (TAP) presenta un desplazamiento batocrómico respecto al 2,7,12,17-tetrafenilporficeno (TPPo) de más de 100 nm en las bandas de la región del rojo, rendimiento cuántico de fluorescencia de 0,03 ($\lambda_{em} = 777$ nm) y un tiempo de vida del estado singlete de 0,52 ns. El TAP forma un estado triplete ($\Phi_T = 0,075$) con un tiempo de vida $\tau_T = 40$ µs (tolueno saturado de argón) que permite fotosensibilizar oxígeno singlete.

Este estado triplete es desactivado por el β-caroteno mediante un proceso de transferencia de energía reversible. El estudio de este sistema ha permitido situar la energía del estado triplete del TAP y explicar la dependencia del rendimiento cuántico de formación de oxígeno singlete con la concentración de oxígeno presente en el medio.



Espectros de absorción del TPPo y TAP en tolueno. El esquema muestra el modelo cinético utilizado para analizar la transferencia de energía en el sistema TAP–β-caroteno.

Agradecimientos. Este trabajo ha sido financiado por Programa Nacional de Biomedicina (Ministerio de Ciencia y Tecnología, SAF2002-04034-C02-02). A. J. agradece a la Generalitat de Catalunya (DURSI) y N. R., O. R. y D. S.-G. a la Fundació Patronat Institut Químic de Sarrià sus becas predoctorales.

[1] S. Nonell, J. I. Borrell, S. Borrós, O. Rey, N. Rubio, D. Sánchez-García, J. Teixidó, *Eur. J. Org. Chem.* **2003,** *9,* 1635.

ESTUDIO FOTOQUÍMICO Y DE RADIÓLISIS PULSADA DE LA 8-BROMO-2′-DESOXI-INOSINA

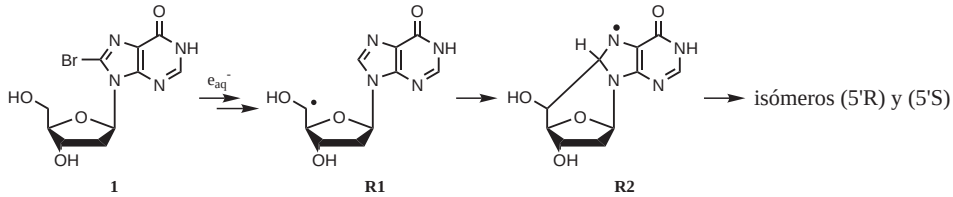
L. Jiménez,[a,b] S. Encinas,[a] M. A. Miranda,[a] M. Russo,[b] M. D'Angelantonio,[b] Q. G. Mulazzani[b] C. Chatgilialoglu[b]

a) Dept. de Química/Instituto de Tecnología Química UPV-CSIC, Univ. Politécnica de Valencia, Camino de Vera s/n, 46022 Valencia, España.
b) ISOF, Consiglio Nazionale delle Ricerche, Via Gobetti 101, 40129 Bologna, Italia.
e-mail: ljimenez@qim.upv.es

Cuando el ADN es expuesto a radiaciones ionizantes y/o cuando es tratado químicamente se forman como productos de descomposición las 5′,8-ciclopurinas.[1] Mecanísticamente, ha sido demostrado que el radical C5′ de las 2′-desoxipurinas, generado inicialmente por abstracción de hidrógeno del radical C8, ataca intramolecularmente a la base para formar ciclopurinas como producto final de la oxidación.[2]

Para el caso de la reactividad del radical 2′-desoxiadenosin-5′-ilo se ha propuesto que se generaría el correspondiente radical aminilo (precursor de las ciclopurinas), con una constante de velocidad de $1,6 \cdot 10^5\ s^{-1}$.[2b] Recientemente, mediante el uso de fotólisis en estado estacionario se ha encontrado que el proceso de ciclación es una de las principales vías de reacción obteniéndose los isómeros (5′*R*) y (5′*S*) de la 5′,8-ciclo-2′-desoxiadenosina.[3] En cambio, la fotoquímica de la 8-bromo-2′-desoxiguanosina dió reducción como proceso predominante.

Continuando con el estudio de 8-bromo-2′-desoxipurinas, nos hemos propuesto realizar la síntesis de una nueva halodesoxipurina, la 8-bromo-2′-desoxi-inosina (**1**) y estudiar la influencia de la base y el método de activación en la reactividad del radical C5′. Para ello se emplearon técnicas de fotólisis (en estado estacionario y de destello láser) y radiólisis (pulsada y continua). Mediante técnicas pulsadas se ha logrado generar selectivamente el radical 2′-desoxyinosin-5′-ilo (**R1**) a partir de **1** y, posteriormente, estudiar su reactividad frente a especies oxidantes como $Fe(CN)_6^{3-}$, MV^{2+} y oxígeno molecular. Además se ha podido detectar y caracterizar el radical aminilo (**R2**) obtenido por ciclación del radical **R1**.



Por otra parte, el análisis de los productos obtenidos mediante fotólisis en estado estacionario y radiólisis continua ha evidenciado la formación de los dos isómeros (5′*R*) y (5′*S*) de la 5′,8-ciclo-2′-desoxi-inosina, entre otros productos.

[1] M. Dizdaroglu, P. Jaruga, H. Rodriguez, *Free Radical Biol. Med.* **2001,** *30,* 774.
[2] a) R. Flyunt, R. Bazzanini, C. Chatgilialoglu, Q. G. Mulazzani, *J. Am. Chem. Soc.* **2000,** *122,* 4225. b) C. Chatgilialoglu, M. Guerra, Q. G. Mulazzani, *J. Am. Chem. Soc.* **2003,** *125,* 3839.
[3] L. Jimenez, S. Encinas, M. A. Miranda, M. L. Navacchia, C. Chatgilialoglu, *Photochem. Photobiol. Sc.* **2004,** *3,* 1042.

PHOTOCHEMISTRY AND GAS-PHASE OH-KINETICS OF 2-METHYL-2-BUTANOL AND 2,3-DIMETHYL-2-BUTANOL

B. Lanza, E. Jiménez, B. Ballesteros, J. Albaladejo

Dept. de Química Física, Univ. de Castilla-La Mancha, Avda. Camilo José Cela 10, 13071 Ciudad Real, Spain. e-mail: Jose.Albaladejo@uclm.es

Alcohols are emitted into the atmosphere by different natural and anthropogenic sources. Also, they can be formed *in situ* by the reaction of hydroxyl (OH) radical with alkanes.[1] The main loss processes for these volatile organic compounds (COVs) in the troposphere are expected to be the reaction with atmospheric radicals (such as OH, NO_3, and Cl atoms). The atmospheric reaction of OH radicals with COVs plays an important role and determines the degradation of chemical pollutants and the formation of tropospheric ozone. UV photolysis of these COVs in the troposphere ($\lambda \geq 290$ nm, actinic region) is expected to be less important.

As far as we know, no kinetic study on the reaction of OH radicals with 2-methyl-2-butanol and 2,3-dimethyl-2-butanol has been performed. Thus, more kinetic information of this degradation route of these alcohols is needed to fully understand their atmospheric behaviour and their impact in the formation of tropospheric ozone. In that sense, we report in this work the gas-phase kinetics of OH radicals with 2-methyl-2-butanol (k_1) and 2,3-dimethyl-2-butanol (k_2) at room temperature and at total pressures between 50 and 150 Torr of different bath gases (He, Ar, and N_2).

$$OH + (CH_3)_2C(OH)CH_2CH_3 \rightarrow \text{Products} \qquad (1)$$

$$OH + (CH_3)_2C(OH)CH(CH_3)_2 \rightarrow \text{Products} \qquad (2)$$

Laser pulsed photolysis at 248 nm of H_2O_2 vapour was used to generate OH radicals. Then, the OH generated was excited at 282 nm and its laser induced fluorescence at 310 nm was employed to monitor OH concentration as a function of the reaction time.[2]

To our knowledge, the absorption cross-sections of these alcohols (σ_λ) have not been reported. Even though alcohol photolysis at $\lambda \geq 290$ nm is expected to be a minor loss process in the troposphere, it is also necessary to characterise the photolytic degradation at shorter wavelengths involved in the kinetic measurements ($\lambda < 290$ nm). Thus, UV absorption spectra of 2-methyl-2-butanol and 2,3-dimethyl-2-butanol were recorded between 200 and 350 nm at 298 K. For that purpose, we employed a 0.5 m spectrograph with CCD detection of the transmitted light from a deuterium lamp.

Our results will be discussed in terms of the H-abstraction by OH radicals and the atmospheric implications of both reactions. Also, a comparison between these two degradation pathways will be made.

Acknowledgements. The authors thank the Spanish Ministerio de Ciencia y Tecnología for supporting this work.

[1] R. Atkinson, J. Arey, *Chemical Reviews* **2003,** *103,* 4605.
[2] E. Jiménez, B. Ballesteros, E. Martínez,J. Albaladejo, *Environmental Science and Technology* **2005,** *39,* 814.

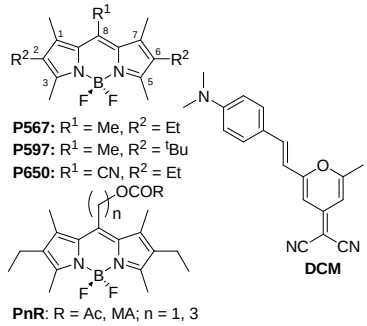
LÁSERES DE ESTADO SÓLIDO SINTONIZABLES BASADOS EN POLÍMEROS CON MEZCLAS BINARIAS DE COLORANTES

M. Álvarez,[a] F. Amat-Guerri,[b] A. Costela,[a] I. García-Moreno,[a] M. Liras,[b,c] R. Sastre[c]

a) Instituto de Química Física «Rocasolano», CSIC, Serrano 119, 28006 Madrid.
b) Instituto de Química Orgánica, CSIC, Juan de la Cierva 3, 28006 Madrid.
c) Instituto de Ciencia y Tecnología de Polímeros, CSIC, Juan de la Cierva 3, 28006 Madrid.

Los láseres de colorante de estado sólido son una alternativa atractiva a los láseres convencionales en estado líquido. Nuestro grupo trabaja habitualmente en la búsqueda y la evaluación de nuevos colorantes para su aplicación como emisores láser eficientes y fotoestables en fase sólida polimérica[1] y, especialmente, cuenta con amplia experiencia en los colorantes láser difluoroborodipirrometénicos (BODIPY's),[2] unos colorantes caracterizados por su elevado rendimiento cuántico de fluorescencia, su baja absorción triplete-triplete y su alta fotoestabilidad.[3]

Aunque la longitud de onda de la emisión láser de un colorante se puede desplazar cambiando los sustituyentes en el fluoróforo o cambiando el medio, hay zonas del espectro visible para las que se han encontrado pocos colorantes emisores, como por ejemplo la zona del rojo. Un modo sencillo de lograr emisión láser en una zona relativamente amplia de esta zona consiste en emplear mezclas de colorantes. En la presente comunicación se muestran los resultados logrados con mezclas binarias en fase líquida y en matrices sólidas poliméricas. Se ha trabajado con mezclas en las que intervienen los colorantes BODIPY comerciales **PM567**, **PM597** y **PM650**, el pirano comercial **DCM**, y los colorantes BODIPY sintéticos **P1R** y **P3R** (R = acetato (Ac) o metacrilato (MA)).



Manejando una única mezcla de los colorantes **P1Ac** y **P3Ac** en un medio polimérico sólido (intervalos respectivos de emisión láser en el mismo medio 589–594 nm y 561–569 nm), se han conseguido intervalos de sintonizabilidad de hasta 42 nm (564–606 nm), utilizando una cavidad sintonizable selectora de la longitud de onda. Cuando los mismos cromóforos emisores se unieron covalentemente a la misma matriz polimérica, empleando para ello una mezcla de los correspondientes colorantes monoméricos **P1MA** y **P3MA**, el intervalo de sintonizabilidad fue de 34 nm (577–610 nm). Se demuestra así que con sólo dos matrices diferentes se puede cubrir de manera continua con radiación sintonizable de pequeña anchura de línea (del orden de 0,15 cm^{-1}) un amplio intervalo espectral, desde el verde hasta las proximidades del rojo.

Agradecimientos. Trabajo financiado por el MCyT/CICYT, proyecto MAT2000-1361-C04-01. M. Álvarez agradece una Beca predoctoral del MCyT y M. Liras un contrato Juan de la Cierva del MEC.

[1] A. Costela, I. García-Moreno, R. Sastre, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2003,** *5,* 4745.
[2] F. Amat-Guerri, M. Liras, M. L. Carrascoso, R. Sastre, *Photochem. Photobiol.* **2003,** *77,* 577.
[3] T. G. Pavlopuolos, *Prog. Quantum Electron.* **2002,** *26,* 193.

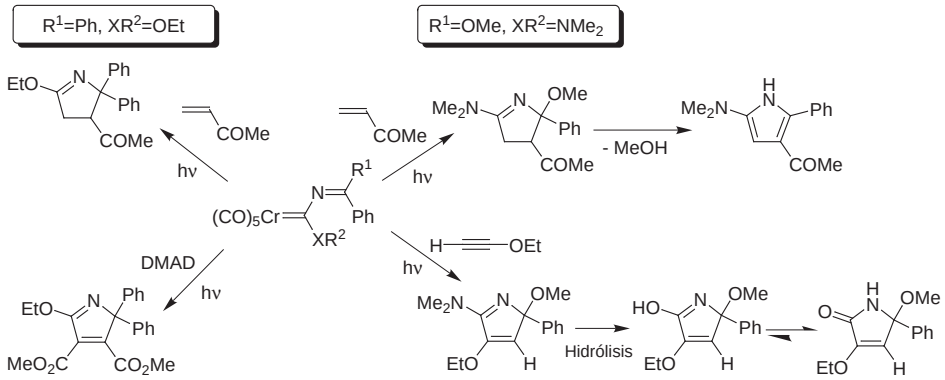
NUEVOS EJEMPLOS DE FOTORREACTIVIDAD DE COMPLEJOS IMINOCARBENO DE FISCHER CON DOS HETEROÁTOMOS ENLAZADOS AL CARBONO CARBÉNICO

S. López-Sola, M. Caro, M. A. Rodríguez, D. Sampedro, P. J. Campos

Dept. de Química, Univ. de La Rioja, Grupo de Síntesis Química de La Rioja, Unidad Asociada al CSIC, Madre de Dios, 53, 26006 Logroño, España. e-mail: susana.lopez@dq.unirioja.es

En trabajos previos de nuestro grupo se describió la ciclopentanulación fotoinducida de complejos iminocarbeno de Fischer de metales del grupo VI en presencia de alquenos y alquinos, que conduce a la formación de 1-pirrolinas y 2*H*-pirroles respectivamente.[1] Se estudió la influencia de los sustituyentes de la sustancia insaturada y algunas variaciones en sustituyentes del ligando carbeno (H, arilo, alquilo). Además, se llevaron a cabo estudios mecanísticos que pusieron de manifiesto que los caminos de reacción son distintos para alquenos[2] y alquinos.[3]

Una vez estudiada la reacción con una gran variedad de olefinas y acetilenos se centró el estudio en la modificación de los sustituyentes del ligando carbeno del complejo. En la Figura se muestran ejemplos significativos de los resultados más destacables, por ser los primeros donde se presenta la fotorreactividad de complejos carbeno de cromo con dos heteroátomos unidos al carbono carbénico. Éstos permitieron, por un lado, la variación del sustituyente del carbono 2 de los productos finales y, por otro, dirigir la reactividad de los complejos imocarbeno, evitando otros caminos de reacción posibles en ciertos casos. Por otra parte, en el caso de $XR_2 = NMe_2$ se obtuvieron nuevos tipos de productos finales.



Irradiación de complejos iminocarbeno con dos heteroátomos unidos al carbono carbénico

Agradecimientos. MCT (BQU2001-1625), Universidad de La Rioja (API-04/06), CAR (ACPI 03/08) y MEC (CTQ2004-03134 y beca FPU de S. López-Sola) por su financiación.

[1] P. J. Campos, D. Sampedro, M. A. Rodríguez, *Organometallics* **2000,** *19,* 3082.

[2] a) P. J. Campos, D. Sampedro, M. A. Rodríguez, *Organometallics* **2002,** *21,* 4076. b) P. J. Campos, A. Soldevilla, D. Sampedro, M. A. Rodríguez, *Org. Lett.* **2001,** *3,* 4087.

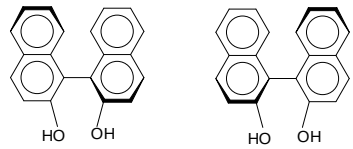
[3] P. J. Campos, D. Sampedro, M. A. Rodríguez, *J.Org. Chem.* **2003,** *68,* 4674.

COMPLEJOS DE INCLUSIÓN DE (*R*)- Y (*S*)-1,1'-BINAFTOL CON α- Y β-CICLODEXTRINAS

G. Marcelo, F. Mendicuti

Dept. de Química Física, Univ. de Alcalá, 28871 Alcalá de Henares, Madrid, Spain. e-mail: francisco.mendicuti@uah.es

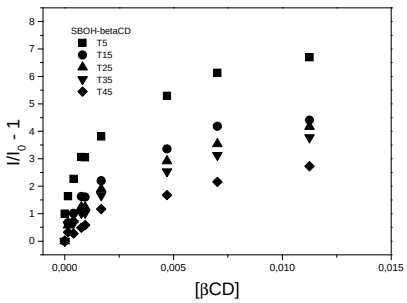
Las ciclodextrinas (CDs) son oligosacáridos cíclicos formados por unidades de D-(+)-glucopiranosa que originan complejos de inclusión con una amplia variedad de moléculas. La capacidad de complejación es muy selectiva y depende fundamentalmente de parámetros como tamaño y polaridad de la molécula huésped y de la cavidad de la CD. En el caso de moléculas que contienen cromóforos, la fluorescencia puede ser bastante útil para obtener información sobre la termodinámica de complejación. Una de las principales aplicaciones de las CDs, especialmente modificadas, es en la separación de sustancias quirales en cromatografía.



(R)-1,1'-binaftol (S)-1,1'-binaftol

Se ha llevado a cabo el estudio de complejación del *R*- y *S*-1,1'-binaftol con α- y β-ciclodextrinas determinándose la estequiometría, las constantes de asociación y los cambios de entalpía y entropía durante la complejación.

El modelado molecular también ha sido útil para dilucidar la geometría de los complejos formados y las fuerzas responsables de la formación de tales complejos. Los espectros de emisión tanto del *S*- como del *R*-binaftol constan de dos bandas localizadas aproximadamente a 355 nm y 380 nm. La relación de intensidades en el máximo de ambos picos, la anisotropía de fluorescencia y la relación $(I/I_0) - 1$ (I es la intensidad de fluorescencia) varían sustancialmente con la concentración de CD y la temperatura, aumentando tras la adición de ciclodextrina y al disminuir la temperatura. Los complejos formados tienen estequiometrías 1:1 y constantes de asociación relativamente bajas con ambas CDs. En presencia de CD los decaimientos de fluorescencia son multiexponenciales y los promedios <τ> varían con la adición de α- y β-CD.



Variación de la intensidad de fluorescencia medida como $(I/I_0) - 1$ vs. [βCD] a diferentes temperaturas

Agradecimientos. Esta investigación ha sido realizada con la financiación de proyectos DGICYT (BQU2001-1158) y CAM (GR/MAT/0810/2004). G. Marcelo agradece al Ministerio de Educación y Ciencia una beca FPU.

1. M. Cervero, F. Mendicuti, *J. Phys. Chem B* **2000,** *104,* 1572.
2. I. Pastor, A. Di Marino, Mendicuti, *J. Phys. Chem B.* **2002,** *106,* 1995.

ESTUDIO FOTOFÍSICO SOBRE EL MECANISMO DE FOTODEGRADACIÓN DE ÁCIDO FERÚLICO UTILIZANDO 2,4,6-TRIFENILTIOPIRILIO COMO CATALIZADOR

M. L. Marín,[a] M. A. Miranda[a] A. M. Amat,[b] A. Arques,[b] L. Santos-Juanes,[b]

a) Dept. de Química, Instituto de Tecnología Química UPV-CSIC, Univ. Politécnica de Valencia. 46022 Valencia, España. e-mail: mmiranda@qim.upv.es
b) Dept. de Ingeniería Textil y Papelera, Escuela Politécnica Superior de Alcoy. U.P.V. Paseo Viaducto 1, 03801 Alcoy, España. e-mail: aamat@txp.upv.es

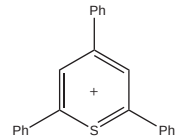


Figura 1

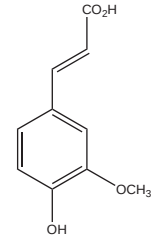
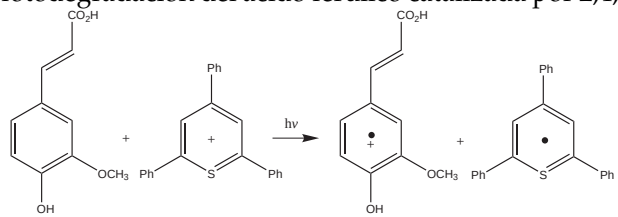


Figura 2

Los compuestos fenólicos presentes en aguas de desecho de la industria aceitunera constituyen un problema medioambiental debido a su alta toxicidad y escasa biodegradabilidad.[1] Un método de oxidación que evita el empleo de agentes oxidantes enérgicos es la fotocatálisis solar. En este sentido las sales de pirilio y tiopirilio (Figura 1) son capaces de absorber la luz solar y en el estado excitado se convierten en poderosos agentes oxidantes capaces de arrancar un electrón a contaminantes fenólicos como el ácido p-hidroxifenilacético o el tirosol.[2] En la presente comunicación se comentan los resultados obtenidos de los experimentos fotofísicos de fluorescencia y fotólisis de destello láser sobre el mecanismo de la fotodegradación del ácido ferúlico (Figura 2), contaminante fenólico modelo, utilizando tiopirilio como catalizador. Con objeto de estudiar la desactivación del estado excitado singlete del catión 2,4,6-trifeniltiopirilio se midió la emisión de fluorescencia del mismo utilizando distintas concentraciones de ácido ferúlico (en CH_3CN). Se observó una relación lineal entre el descenso relativo de la fluorescencia y la concentración de desactivador. La constante de Stern-Volmer calculada de la pendiente de la recta resultó ser de $15\,M^{-1}$. Teniendo en cuenta τ_S (4,41 ns)[3] la constante de desactivación resultó ser de $3,4 \cdot 10^9\,M^{-1}s^{-1}$.

Estudios de fotólisis de destello láser ($\lambda_{exc} = 355\,nm$) con concentraciones crecientes de ácido ferúlico pusieron de manifiesto la desactivación del estado excitado triplete del trifeniltiopirilio (mx 460 nm). De la relación lineal entre τ_T y la concentración de ácido ferúlico se obtiene un valor de la constante de desactivación de $1,2 \cdot 10^10\,M^{-1}s^{-1}$.

Estos estudios fotofísicos permitieron proponer el mecanismo que se muestra en el esquema para la fotodegradación del ácido ferúlico catalizada por 2,4,6-trifeniltiopirilio.



[1] *Analyst* **1998,** *123,* 31.
[2] *Applied Catalysis B : Environmental* **2002,** *35,* 167.
[3] *Helv. Chim. Acta* **1956,** *39,* 207.

CARTEL-41

ANÁLISIS DE LA 1,8-NAFTALIMIDA Y DERIVADOS COMO SONDAS FLUORESCENTES PARA DETECCIÓN DE Ca^{2+} EN CÉLULAS

E. Martín,[a] A. López,[b] J. L. Gutiérrez Coronado,[a] F. Fernández Piñas[b]

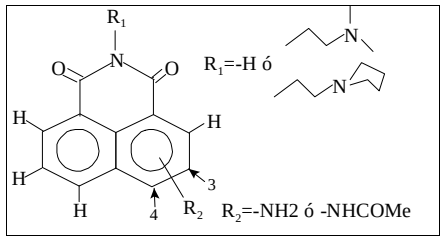
a) Dept. de Química Física Aplicada, Mód. C-XIV, Facultad de Ciencias, Univ. Autónoma de Madrid, 28049 Cantoblanco, Madrid. e-mail: esperanza.martin@uam.es, joseluis.gutierrez@uam.es
b) Dept. de Biología, Facultad de Ciencias, Univ.Autónoma de Madrid, 28049 Cantoblanco, Madrid.

Uno de los problemas actuales que presenta la cuantificación de las especies químicas en los citoplasmasmas de las células es su contenido en iones Ca^{2+} libres, ya que se presenta en muy pequeñas cantidades, por debajo de 10^{-6} M. La 1,8-naftalimida (Fig.) es una molécula con estructura plana y con un momento dipolar experimental de 4,73 D debido a la cesión de carga de los anillos naftalenos hacia los oxígenos carboxílicos y el N del grupo imido.

En los cálculos teóricos con métodos semiempíricos realizados sobre la molécula y derivados sustituídos en las posiciones 3 y 4 de los anillos naftalenos hemos observado que la distribución de carga en ambos oxígenos es idéntica en la 1,8-naftalimida y asimétrica en los derivados *N*-sustituidos,[1] en los cuales se pierde la planaridad. Esta polarización favorece la interacción con cationes, como el Cu^{2+} y Fe^{2+} [2] produciendo un *quenching* de fluorescencia.

En el estudio que hemos iniciado en disoluciones acuosas, esta molécula presenta interacción con los iones Ca^{2+}, tanto en el estado fundamental como en el excitado, ya que en concentraciones del orden 10^{-4} M. del fluoróforo con 10^{-3} M de $CaCl_2 \cdot 2H_2O$, observamos decrecimientos apreciables en la absorbancia y especialmente importantes en las máximos de fluorescencia.

Sin embargo la presencia de iones Ca^{2+} genera un importante incremento de la fluorescencia observada en los derivados sustituidos en R_2 (-NH_2 y -NHCOMe) y en R_1 (con grupo amino terminal) lo cual asociamos a una inhibición de transferencia de carga intramolecular por parte del cation sobre eos fluoróforos. En estos momentos tratamos de establecer la estequiometría para la posible asociación, así como la posible influencia del pH sobre la emisión y el efecto de transferencia de carga intramolecular como ya ha sido observado en otros derivados.[3]



[1] E. Martín, J. L. Gu. Coronado, J. J. Camacho, A. Pardo, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, en prensa.
[2] K. A. Mitchell, R. G. Brown, D. Yuan, S. -C. Chang, R. E. Utecht y D. E. Lewis, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **1998,** *115,* 157.
[3] A. Pardo, J. L. M. Poyato, E. Martín, J. J. Camacho, D. Reyman, *J. Lumin.* **1990,** *46,* 381-385 E.

ANISOTROPÍA DE COLORANTES EN SISTEMAS NANOESTRUCTURADOS. ABSORCIÓN Y FLUORESCENCIA CON LUZ POLARIZADA

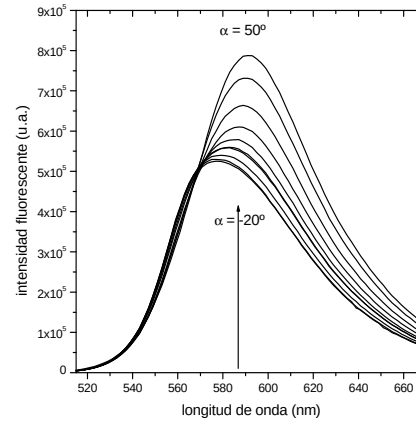
V. Martinez, F. López Arbeloa, S. Salleres, T. Arbeloa

Dept. de Química Física, Univ. del País Vasco-EHU, Apartado 644, 48080 Bilbao, España. e-mail: qfbmamav@lg.ehu.es

La incorporación de colorantes orgánicos en sistemas inorgánicos nanoestructurados permite diseñar materiales híbridos fotofuncionales, de gran interés en nanotecnología. Las arcillas, con una estructura laminar, proporcionan un espacio bi-dimensional para la adsorción de cationes orgánicos. De hecho, se han aplicado técnicas de absorción UV/Vis y fluorescencia para caracterizar la adsorción de rodaminas, tal vez los colorantes de laseo más utilizados, en el espacio interlaminar de arcillas.[1]

Una distribución macroscópica ordenada de las láminas de arcillas puede obtenerse mediante la elaboración de películas soportadas por la técnica de recubrimiento por giro (spin coating). Así, una orientación preferencial de las moléculas de colorantes en estos sistemas ordenados proporcionaría un sistema bidimensional anisotrópico. El presente trabajo trata de estudiar la anisotropía de la rodamina 6G (R6G) en películas soportadas de laponita mediante técnicas espectroscópicas de absorción y fluorescencia con luz linealmente polarizada.[2]

El estudio se realiza para diferentes cargas de colorante en la arcilla, donde la rodamina puede adsorberse como unidades monoméricas individuales (bajas cargas), como dímeros (cargas moderadas) o formado agregados superiores (altas cargas). A partir de la evolución de las razones dicroicas, obtenidas mediante la relación de los espectros para dos planos de luz polarizada ortogonales, con el ángulo de giro α de las muestras (Fig.) se pueden estimar el ángulo de inclinación de las moléculas de colorante respecto a la normal a la superficie de las arcillas. Los resultados experimentales sugieren que ambas técnicas proporcionan ángulos de inclinación muy similares, justificando la complementariedad de los dos métodos. A medida que la carga de colorante sobre la arcilla aumenta, se produce una reorientación de las moléculas adsorbidas, desde un ángulo de inclinación de unos 61° (a bajas cargas) hasta una orientación más perpendicular de unos 27° para películas con alta carga de colorante.[2]



Evolución del espectro de emisión de R6G con el ángulo de giro de la muestra

Agradecimientos. Trabajo subvencionado por MEC (MAT2004-04643-C03-02).

[1] V. Martínez Martínez, F. López Arbeloa, J. Bañuelos, T.Arbeloa, I. López Arbeloa, *J. Phys. Chem. B* **2004,** *108,* 20030 y **2005,** *109* (en imprenta).

[2] V. Martínez Martínez y F. López Arbeloa (enviado a publicar).

PHOTOINDUCED ELECTRON TRANSFER FROM ZINC TETRASULPHONATEPHENYL PORPHYRIN TO BENZOQUINONE STUDIED BY OPTOACUSTIC SPECTROSCOPY

V. Martinez-Junza, L. Crovetto, S. E. Braslavsky

Max-Planck-Institut für Bioanorganische Chemie, Stiftstr. 34-36, D-45470 Mülheim an der Ruhr, Germany. e-mail: martinez@mpi-muelheim.mpg.de

Laser-induced optoacoustic spectroscopy (LIOAS) was used to study the photoinduced electron transfer from zinc tetra (4-sulphonatophenyl) porphyrin ($ZnTSPP^{4-}$) to 1,4-benzoquinone (BQ) upon excitation of the porphyrin in the presence of various acetates (Li^+, Na^+, K^+, Cs^+).[1,2,3]

Upon deconvolution of the LIOAS signals two components are obtained; the first associated with the triplet formation of the porphyrin and the second with the quenching of the benzoquinone resulting in the formation of two radical ions. The slow recombination of the ion pair is outside the LIOAS experimental time window. A contraction of $-3.5\,\mathrm{ml/mol}$ is observed for the first process in excellent agreement with previous data[4] and, as expected, independent of the cation.

A dependence of the structural volume and enthalpy change with the nature of the counterion was found for the quenching process of charged triplet states by species with charges of the same sign, e.g., quenching of $Ru(bpy)_3^{2+}$ by MV^{2+} or Er^{2-} by $Mo(CN)_8^{4-}$.[5,6] With a neutral quenching species, no dependence of the structural volume change for the quenching process ($-1.7\,\mathrm{ml/mol}$) is observed with the variation of the cation, indicating a non-ionic interaction between the BQ and $ZnTPPS^{4-}$. This observation is supported by the independence of the quantum yield for the formation of the radicals ($\Phi_{CS} = 0.26$) and of the reorganization energy of the process with the cation nature. Nanosecond transient spectroscopy was used for the determination of Φ_{CS} and the Marcus reorganization energies.

Acknowledgements. The able technical assistance of Dagmar Lenk and Simone Möllenbeck is greatly acknowledged. V. M. J. is a recipient of a DAAD-La Caixa fellowship. L. C. is a recipient of a fellowship from the Universidad de Granada.

[1] N. Barboy, J. Feitelson, *J. Phys. Chem.* **1984,** *88,* 1065.
[2] J. Feitelson, D. C. Mauzerall, *J. Phys. Chem.* **1993,** *97,* 8410.
[3] E. K. L. Yeow, S. E. Braslavsky, *Phys. Chem. Chem .Phys.* **2002,** *4,* 239.
[4] T. Gensch, C. Viappiani, S. E. Braslasvky, *J. Am. Chem. Soc.* **1999,** *121,* 10573.
[5] C. Borsarelli, S. E. Braslavsky, *J. Phys. Chem. A* **1999,** *103,* 1719.
[6] E. K. L. Yeow, L. D. Slep, A. K. Chibisov, S. E. Braslavsky, *J. Phys. Chem. A* **2003,** *107,* 439.

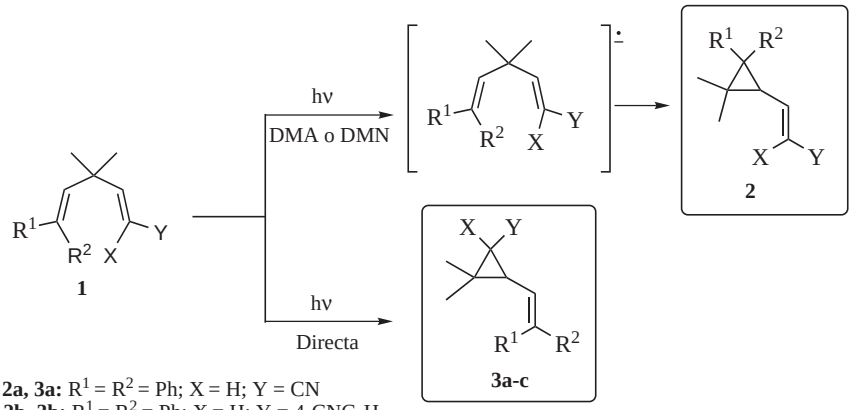
TRANSPOSICIÓN DI-π-METANO VÍA ANIONES-RADICALES. MODIFICACIÓN DE LA REGIOQUÍMICA DE LA REACCIÓN

D. Armesto, M. J. Ortiz, A. R. Agarrabeitia, M. Martín-Fontecha

Dept. Química Orgánica I. Facultad de Ciencias Químicas. Univ. Complutense de Madrid. Ciudad Universitaria s/n 28040 Madrid. e-mail: darmesto@quim.ucm.es

Los antecedentes sobre la regioselectividad de la transposición di-π-metano (DPM) demuestran que los 1,4-dienos con sustituyentes atractores de electrones en posiciones 1 ó 5 del sistema diénico conducen a vinilciclopropanos en los que el grupo atractor está unido al anillo ciclopropánico, mientras que, con sustituyentes donadores de electrones en estas posiciones, el grupo donador aparece unido al resto vinilo.[1] Recientemente, nuestro grupo de investigación ha descrito los primeros ejemplos de reacciones de tipo DPM a través de aniones-radicales como intermedios.[2] De acuerdo con el mecanismo propuesto para estas últimas reacciones, la irradiación de 1,4-dienos con sustituyentes atractores de electrones en posiciones 1 ó 5, empleando sensibilizadores donadores de electrones, podría permitir modificar la regioquímica de la transposición DPM.

Los resultados obtenidos confirman las hipótesis propuestas. Así, la irradiación de los dienos **1** con N,N-dimetilanilina (DMA) o 1,4-dimetoxinaftaleno (DMN) como sensibilizadores donadores de electrones conduce a los derivados ciclopropánicos **2** con los sustituyentes electroatractores en el doble enlace C–C, mientras que la irradiación directa da lugar al otro regioisómero **3a–c** (esquema). En algún caso se han aislado, además, compuestos inesperados que serán comentados en el Congreso. Los resultados de este estudio incrementan el potencial sintético de la transposición DPM.



1a, 2a, 3a: $R^1 = R^2 = Ph$; X = H; Y = CN
1b, 2b, 3b: $R^1 = R^2 = Ph$; X = H; Y = 4-CNC_6H_4
1c, 2c, 3c: $R^1 = R^2 = Ph$; X = Y = CO_2Me
1d, 2d: $R^1 = OMe$; R^2 = X= H; Y = CN

CARTEL-45

[1] H. E. Zimmerman, D. Armesto, *Chem. Rev.* **1996,** *96,* 3605.

[2] a) D. Armesto, M. J. Ortiz, A. R. Agarrabeitia, M. Martín-Fontecha, *J. Am. Chem. Soc.* **2001,** *123,* 9920. b) D. Armesto, M. J. Ortiz, A. R. Agarrabeitia, M. Martín-Fontecha, *Org. Lett.* **2004,** *6,* 2261.

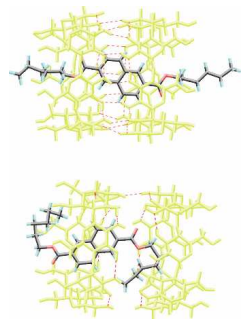
COMPLEJOS DE INCLUSIÓN DE DIÉSTERES DEL ÁCIDO 2,6-NAFTALENDICARBOXÍLICO CON CICLODEXTRINAS

I. Pastor, A. Di Marino, F. Mendicuti

Dept. de Química Física, Univ. de Alcalá, 28871 Alcalá de Henares, Madrid, Spain. e-mail: francisco.mendicuti@uah.es

Las ciclodextrinas (CDs) son macrociclos con forma de toroide compuestas por unidades de D-(+)-glucopiranosa capaces de dar lugar a complejos con una gran variedad de moléculas de bajo y alto peso molecular. El tamaño, forma y polaridad de la molécula huésped relativas al interior de la cavidad de la CD son parámetros críticos en la termodinámica de complejación.

Se han utilizado técnicas de fluorescencia y cálculos de Mecánica (MM) y/o Dinámica Molecular (DM) en el estudio de procesos de inclusión de diésteres derivados del ácido 2,6-naftalendicarboxílico del tipo *S*-OOC-naftaleno-COO-*S* donde $S = CH_3$ (DMN)[1] o CH_3CH_2 (DEN)[2] con α- y β-CDs. El espectro de emisión de ambos compuestos muestra dos bandas cuya relación de intensidades, *R*, es muy sensible a la polaridad del medio. La termodinámica del proceso se estudió a partir de la variación de *R* con la concentración de CD añadida y temperatura. DMN forma complejos de estequiometrías 1:2 y 1:1 con α- y β-CD,[1] respectivamente, sin embargo DEN prefiere estequiometrías 1:2 con ambas CDs.[2]



Estructuras estables del complejo DHN:βCD_2

Cálculos de Mecánica Molecular revelan que los complejos se estabilizan por interacciones de van der Waals entre CD y molécula huésped. No obstante las CDs en los complejos DMN:αCD_2 y DENβCD_2 se aproximan a distancias donde la formación de puentes de hidrógeno intermoleculares entre sus hidroxilos secundarios contribuye a la estabilidad de los mismos. Estas interacciones apenas existen en el complejo DEN:αCD_2.

En este trabajo se estudia la complejación de un nuevo diéster (DHN) con una cadena alifática más larga, $S = CH_3(CH_2)_5$ capaz de exhibir conformaciones bastante plegadas, utilizando métodos experimentales y teóricos similares. Se han obtenido estequiometrías, constantes de asociación y cambios de entalpía y entropía asociados al proceso de complejación. Los resultados se han racionalizado por métodos de MM y DM y han sido comparados con los obtenidos en los procesos de inclusión del DMN y DEN con las mismas CDs. DHN muestra estequiometrías 1:1 y 1:2 (Fig.) para los complejos con αCD y βCD respectivamente. Las fuerzas responsables de la complejación también son del tipo van der Waals, no obstante, los complejos 1:2 con βCD muestran una importante contribución electrostática entre CDs. La variación del tiempo de vida medio con la [CD] también confirma la formación de tales complejos. Medidas de desactivación de fluorescencia, polarización y $R_{[CD]=\infty}$, junto con los resultados teóricos, contribuyen a dilucidar la geometría de los complejos formados.

Agradecimientos. Esta investigación ha sido realizada con la financiación de proyectos DGICYT (BQU2001-1158) y CAM (GR/MAT/0810/2004). A. Di Marino agradece la ayuda predoctoral de la UAH.

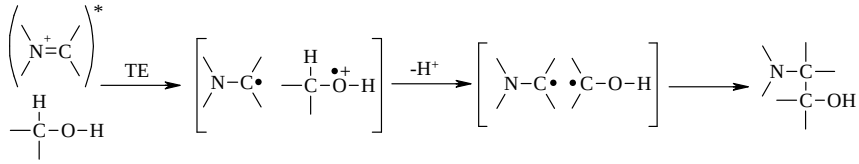
[1] M. Cervero, F. Mendicuti, *J. Phys. Chem B.* **2000,** *104,* 1572.
[2] I. Pastor, A. Di Marino, F. Mendicuti, *J. Phys. Chem B.* **2002,** *106,* 1995.

HIDROXIMETILACIÓN FOTOQUÍMICA DE SALES DE ISOQUINOLINIO

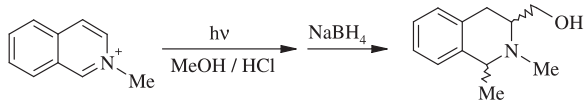
R. Suau, R. Rico F. Nájera

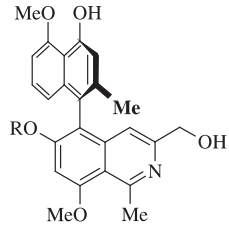
Dept. Química Orgánica, Facultad de Ciencias, Univ. de Málaga, Campus de Teatinos, 29071 Málaga, Spain. e-mail: najera@uma.es

Dentro del amplio grupo de los alcaloides isoquinolínicos es común encontrar la presencia de un grupo hidroximetilo en la posición 1 del heterociclo.[1] La irradiación de sales de isoquinolinio, en metanol saturado de cloruro de hidrógeno y posterior reducción, permite sintetizar fácilmente estos alcaloides sustituidos en el C-1 del núcleo de isoquinolina. Esta fotohidroximetilación transcurre a través de una transferencia monoelectrónica desde el metanol al estado excitado del iminio, y ha sido utilizada por nuestro grupo para la obtención de 8-hidroximetilberbinas, como y como paso clave en la síntesis total de (±)-solidalina.[2]



La irradiación de sales de isoquinolinio simples bajo estas condiciones nos ha permitido acceder, en un sólo paso, a una 1-metil-3-hidroximetilisoquinolina y la interpretamos en términos de una doble fotoadición de metanol. Esta funcionalización del núcleo heterocíclico forma parte estructural de alcaloides naftilisoquinolinicos, como la ancistrobenomina A, recientemente aislada.[3]





R = Me; Ancistrobenomina A
R = H; 6-*O*-desmetilancistrobenomina A

CARTEL-47

[1] a) I. W. Suthon, J. Buckingham, *Dictionary of Alkaloids,* Chapman and Hall, London, 1989. b) A. T. Shulgin, W. E. Perry, *The Simple Isoquinoline Plants,* Transform Press, Berkeley, 2002.

[2] R. Suau, F. Najera, R. Rico, *Tetrahedron* **1999,** *55,* 4019.

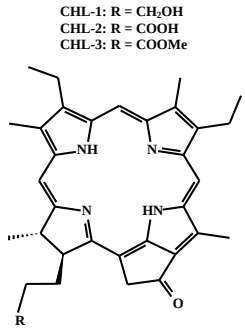
[3] G. Bringmann, M. Dreyer, H. Rischer, K. Wolf, H. A. Hadi, R. Brun, H. Meimberg, G. Heubl, *J. Nat. Prod.* **2004,** *67,* 2058.

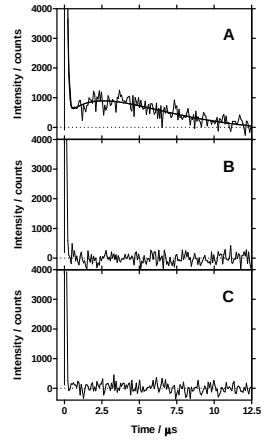
FOTOSENSIBILIZACIÓN DE FIBROBLASTOS DE PIEL HUMANA POR CLORINAS: EFECTOS ESTRUCTURALES Y DEL VEHÍCULO DE SUMINISTRO DEL FOTOSENSIBILIZADOR

S. Nonell,[a] F. Postigo,[b] M. Mora,[b] M. A. de Madariaga,[b] M. L. Sagristá[b]

a) Grup d'Enginyeria Molecular, Institut Químic de Sarrià, Vía Augusta 390, 08017 Barcelona, España.
b) Dept. de Bioquímica i Biologia Molecular, Facultat de Química, Univ. de Barcelona, Martí i Franquès 1, 08028 Barcelona, Spain.

La necesidad de nuevos fotosensibilizadores para la terapia fotodinámica del cáncer ha estimulado la búsqueda de nuevos compuestos con mejores propiedades de absorción de luz roja que el derivado de hematoporfirina usado actualmente (Photofrin). Entre estos compuestos se hallan las *clorinas,* porfirinas reducidas cuya menor simetría aumenta la intensidad de la banda de absorción a 660 nm.





Fosforescencia de $O_2(^1\Delta_g)$ en suspensión acuosa de fibroblastos:
A: a 1270 nm
B: a 1150 nm
C: a 1270 nm (sobrenadante)
Sensibilizador: CHL-1

Se han caracterizado las propiedades fotofísicas básicas de las tres clorinas estudiadas, así como el efecto sobre las mismas de su formulación en liposomas y su incorporación a fibroblastos de piel humana. Los tres compuestos son fluorescentes y poseen elevado rendimiento de formación de oxígeno singlete ($\Phi_\Delta = 0,6$). La incorporación a liposomas cambia substancialmente su espectro de absorción y reduce sus rendimientos de fluorescencia y de oxígeno singlete. Sin embargo, una vez incorporadas a los fibroblastos muestran el mismo comportamiento fotofísico que en disolventes orgánicos.

La cinética de incorporación a células es sensible a la estructura y vehículo empleado para su suministro: DMSO o liposomas. El compuesto hidroxi-substituído CHL-1 se incorpora en mayor proporción que los otros dos y se muestra más efectivo para inducir la muerte celular. El vehículo de suministro afecta a la cinética y eficiencia de incorporación así como a su capacidad de inducir la muerte celular.

Agradecimientos: Este trabajo ha sido financiado por el Programa Nacional de Biomedicina (Ministerio de Ciencia y Tecnología, SAF 2002-04034-C0202).

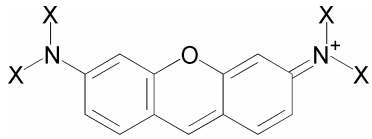
ESTUDIO FLUORIMÉTRICO DE LA COMPLEJACIÓN DE PIRONAS CON γ-CICLODEXTRINA

M. Novo, J. Bordello, B. Reija, W. Al-Soufi

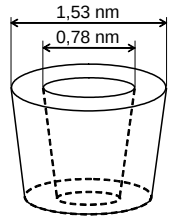
Dept. de Química Física, Facultade de Ciencias, Univ. de Santiago de Compostela, Campus Universitario, 27002 Lugo, España. e-mail: mnovo@lugo.usc.es

La estabilidad de los complejos de inclusión de las pironinas Y y B con β-ciclodextrina (β-CD) y las fuerzas de interacción responsables de la formación de dichos complejos se analizaron en un trabajo publicado recientemente.[1] Sobre la base de estos estudios se realizaron experimentos de Espectroscopia de Correlación de Fluorescencia para obtener información acerca de la dinámica de los procesos de asociación y disociación en estos sistemas (*véase* contribución de Al-Soufi et al.). Los resultados obtenidos muestran que la velocidad de disociación es la que controla la estabilidad de los complejos de las pironinas con β-CD. Además, la velocidad de asociación parece estar limitada por factores estéricos, por lo que un aumento del tamaño de la cavidad del hospedador podría tener un efecto importante sobre dicho proceso de asociación.

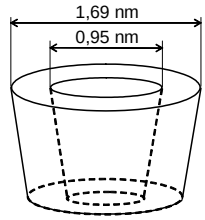
Por tanto, en este trabajo se aborda el estudio de la complejación de las pironinas Y y B con γ-ciclodextrina, que posee características estructurales análogas a la β-CD pero con un mayor tamaño de la cavidad. El efecto de la complejación con γ-CD sobre los espectros de absorción y de emisión de las pironinas es similar al observado con β-CD, con una importante disminución del rendimiento cuántico de fluorescencia y sólo un ligero desplazamiento de los espectros. No obstante, aparecen cambios adicionales muy significativos en los espectros de absorción que se atribuyen a la formación de dímeros de pironina favorecida por la presencia de la ciclodextrina con mayor tamaño de cavidad.[2,3] En este trabajo se estudian los equilibrios de complejación y dimerización y se determinan las constantes de equilibrio y los espectros puros de las especies implicadas, comparándolos con los obtenidos para las pironinas con β-CD.



Pironina Y: X = CH_3, Pironina B: X = CH_3CH_2



β-CD



γ-CD

Agradecimientos. Los autores agradecen la financiación del Ministerio de Educación y Ciencia, proyecto CTQ2004-07683-C02-02. Belén Reija agradece la beca FPU del Ministerio de Educación y Ciencia.

[1] B. Reija, W. Al-Soufi, M. Novo, J. Vázquez Tato, *J. Phys. Chem. B* **2005,** *109,* 1364.
[2] R. L. Schiller, S. F. Lincoln, J. H. Coates, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I* **1986,** *82,* 2123.
[3] R. L. Schiller, S. F. Lincoln, J. H. Coates, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I* **1987,** *83,* 3237.

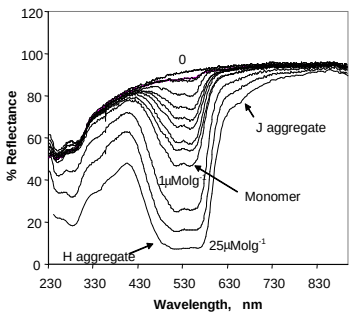
PHOTOCHEMICAL BEHAVIOUR OF INDOCARBOCYANINE DYES ON MICROCRYSTALLINE CELLULOSE AND β-CYCLODEXTRIN

A.S. Oliveira,[a] R. M. El-Shishtawy,[b] P. Almeida[b]

a) Centro de Quimica-Fisica Molecular, Instituto Superior Técnico, Univ. Técnica de Lisboa, Complexo Interdisciplinar, Av. Rovisco Pais 1049-001 Lisboa, Portugal. email: ASOliveira@ist.utl.pt
b) Dept. de Quimica e Unidade de I&D de Materiais Têxteis e Papeleiros, Univ. da Beira Interior, 6201-001 Covilhã, Portugal.

Cyanine dyes are among the most versatile photo-functional dyes and were traditionally used as colorants and as spectral sensitizers in photography.[1] More recently they have been used in several new domains as energy conversion, optical data storage[2] and photodynamic therapy.[3] Although cyanine dyes absorb light efficiently, in fluid solution and at room temperature the number of highly fluorescent cyanines is rather small. For non-hindered cyanines in the monomeric form, this results mainly from non-radiative deactivation of excited states by trans-cis isomerisation processes.[4] This is an obvious limitation to the use of such type of dyes. Therefore, the knowledge of how to improve their fluorescence emission efficiency and at the same time their photo-stability may be a valuable contribution towards the practical use of these dyes.

Indolenine cyanine dyes are highly soluble and have good thermal stability, what makes them strong candidates to be used in optical recording materials. Their photostability and fluorescence can be further improved by its inclusion in rigid environments or cavities.



Reflectance of increasing concentrations of indocarbocyanine adsorbed on microcrystalline cellulose.

Herein we will study the photochemistry and photophysics of a new water soluble indolcarbocyanine dye and of hexamethylindocarbocyanine when adsorbed on microcrystalline cellulose and included within β-cyclodextrin cavity. Diffuse reflectance ground state absorption, laser induced luminescence and diffuse reflectance laser flash photolysis were used in the analysis of the powdered solid samples. For the new dye an enormous increase on its aggregation was observed with the formation of H and J type aggregates.

[1] H. Zollinger, *Color Chemistry*, VCH, Weinheim, 1988.
[2] M. Matsuoka, *Infrared Absorbing Dyes*, Plenum Press, New York, 1990.
[3] P. F. Santos, L. V. Reis, P. Almeida, J. P. Serrano, A. S. Oliveira, L. F. V. Ferreira, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **2004,** *163,* 267 and ref. quoted. therein.
[4] A.S. Oliveira, P. Almeida, L.F. Vieira Ferreira, *Coll. Czech. Chem. Commun.,* **64** (1999) 459; L.F. Vieira Ferreira, A.S. Oliveira, F. Wilkinson, D.R. Worrall, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.,* **92** (1996) 1217.

ESTEREOSELECTIVIDAD EN LA FOTORREDUCCIÓN DE IMINAS. APLICACIÓN A LA SÍNTESIS DE α-AMINOÉSTERES

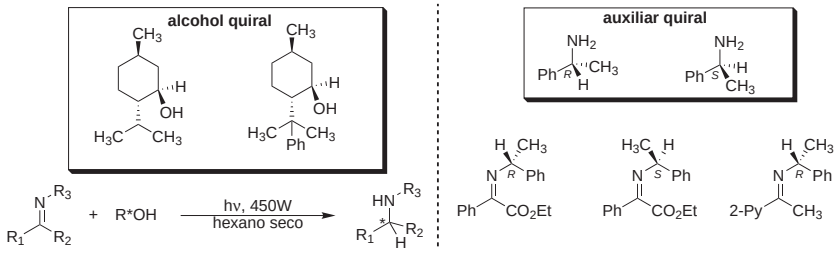
M. Ortega, R. Ruiz, M. A. Rodríguez, P. J. Campos

Dept. de Química, Univ. de La Rioja, Grupo de Síntesis Química de La Rioja, Unidad Asociada al CSIC, Madre de Dios, 53, 26006 Logroño, España. e-mail: maria.ortega@dq.unirioja.es

Las aminas secundarias son compuestos nitrogenados que forman parte del esqueleto de moléculas de gran importancia a nivel biológico y medicinal, además de ser importantes intermedios en la síntesis de compuestos naturales y moléculas bioactivas.[1] Por tanto, no es extraño el gran auge experimentado en el desarrollo de metodologías sínteticas encaminadas a la preparación estereoselectiva de estos compuestos.

En la última decada, el interés de nuestro grupo se ha centrado en el estudio del comportamiento fotoquímico de diferentes compuestos nitrogenados insaturados, y en particular, en reacciones de reducción.[2,3] De esta forma, recientemente hemos descrito la reacción de fotorreducción de una gran variedad de iminas, tanto aldiminas como cetiminas e iminoésteres, a las correspondientes aminas secundarias.[4] Se trata de una metodología sintética respetuosa con el medio ambiente que emplea como agente reductor luz y un disolvente alcohólico.

Lógicamente, en algunos de los ejemplos descritos las aminas se obtienen como mezcla racémica, razón por la cual decidimos analizar la estereoselectividad de la reacción. En este estudio las estrategias ensayadas han sido dos, por un lado, se han utilizado alcoholes quirales como dadores de hidrógeno, y por otro, se han irradiado cetiminas con un auxiliar quiral en su estructura.



De estas dos propuestas, ha sido el empleo de auxiliares quirales la que ha conducido a los mejores resultados. En el caso particular de los iminoésteres quirales, la fotorreducción tiene lugar con buenos excesos diastereoméricos, lo que nos ha permitido obtener los correspondientes α-aminoésteres puros y medir los valores de rotación óptica específica para todos ellos, confirmando de esta forma su pureza diastereomérica.

Agradecimientos. Al Ministerio de Ciencia y Tecnología (BQU2001-1625), a la Universidad de La Rioja (API-04/06) y a la Comunidad Autónoma de La Rioja (ACPI03/08; M.O., beca F.P.I.) por su financiación.

[1] R. N. Salvatore, C. H. Yoon, K. W. Jung, *Tetrahedron* **2001,** *57,* 7785.

[2] M. Ortega, M. A. Rodríguez, P. J. Campos, *Tetrahedron,* **2004,** *60,* 6475.

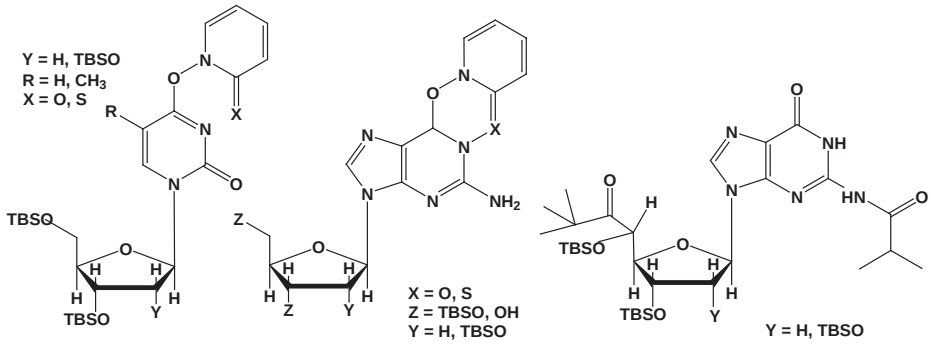
[3] M. Ortega, M. A. Rodríguez, P. J. Campos, *Photoreduction of Imines: A New and Easy Approach to Secondary Amines,* en «XX IUPAC Symposium on Photochemistry», Granada, julio 2004.

ESTUDIOS FOTOFÍSICOS Y FOTOQUÍMICOS DE DERIVADOS NUCLEOSÍDICOS PRECURSORES DE DAÑO RADICALARIO AL ADN

C. Paris,[a] S. Encinas,[a] T. Gimisis,[b] M. A. Miranda[a]

a) Instituto de Tecnología Química/Dept. de Química, Univ. Politécnica de Valencia, Valencia, España. e-mail: parisce@itq.upv.es
b) Dept. de Química, Univ. de Atenas, Atenas, Grecia.

Cuando los nucleósidos que componen el ADN son expuestos a la luz ultravioleta y radiaciones ionizantes, pueden producirse reacciones de oxidación o de ruptura de enlaces que deriven en procesos de mutagénesis o carcinogénesis, debido al daño producido tanto en las bases como en las unidades de desoxiribosa. Por lo tanto el estudio de los mecanismos fotoquímicos implicados, es de vital importancia para comprender y predecir la formación de daños.



Derivados de nucleósidos de timidina, guanosina y citosina sintetizados

Con este fin han sido sintetizados varios derivados de nucleósidos con cromóforos unidos a distintas posiciones (Figura), cuya fotólisis puede dar lugar a radicales centrados en las bases o en la posición 5′ del azúcar.[1,2]

Se presentan estudios fotofísicos que se han llevado a cabo mediante fluorescencia y fotólisis de destello láser. También se ha realizado un estudio de fotoproductos que se han aislado y caracterizado. Finalmente se relacionan los resultados obtenidos en la detección de especies transitorias y en la identificación de los fotoproductos finales con el posible mecanismo de daño radicalario al ADN.

Agradecimientos: Se agradece al programa Marie Curie Research Training Network, proyecto CLUSTOXDNA, por el apoyo financiero otorgado para llevar a cabo este trabajo.

[1]W. Adam, G. N. Grimm, S. Marquardt, C. R. Saha-Möller, *J. Am. Chem. Soc.* **1999,** *121,* 1179.
[2]B. M. Aveline, I. E. Kochevar, R. W. Redmond, *J. Am. Chem. Soc.* **1996,** *118,* 10113.

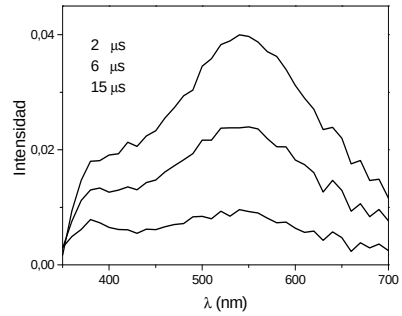
COMPLEJOS DE TRANSFERENCIA DE CARGA: CARACTERIZACIÓN DEL ESTADO EXCITADO TRIPLETE

R. Pérez-Ruiz,[a] M. A. Miranda,[a] R. Pancratov[b]

a) Dept. de Química, Univ. Politécnica de Valencia, Camino de Vera s/n, 46022 Valencia, España. e-mail: raupreru@doctor.upv.es
b) Univ. de Bremen, Bibliothekstraße, 1, D-28359 Bremen, Alemania.

A pesar de que los complejos de transferencia de carga (CTC) han sido estudiados durante más de medio siglo, sus propiedades fotofísicas y espectroscópicas continúan atrayendo un considerable interés. Esto es debido a que la interacción entre un dador (D) y un aceptor (A) constituye una de las más importantes en el estado fundamental.[1] Los estados excitados de los CTC pueden ser formados tanto por la interacción entre un D (o A) fotoexcitado y el estado fundamental de A (o D), dando un exciplejo, como por la excitación selectiva del CTC. Se han observado diferencias espectroscópicas en las emisiones de exciplejos y CTC excitados usando medidas de fluorescencia en estado estacionario y tiempo resuelto.[2] Más recientemente, se ha estudiado la estructura y la fotorreactividad de un CTC en su estado excitado singlete.[3] Sin embargo, debido a la rápida relajación del singlete por fluorescencia o por transferencia electrónica para dar el par de iones radicales, no se ha podido caracterizar hasta ahora el estado excitado triplete de los CTC.

En el presente trabajo, se ha logrado detectar un CTC que nos ha permitido estudiar sus propiedades fotoquímicas y fotofísicas en profundidad. Además, se ha conseguido identificar, por primera vez, el estado excitado triplete de un CTC gracias a la fotólisis de destello láser. Para ello, se utilizó el *S*-naproxeno como dador y el *trans,trans*-2-cianofenil-4-hidroximetil-3-feniloxetano como aceptor y se realizaron estudios en 1,4-dioxano y acetonitrilo. Los espectros de UV-visible revelaron un máximo de absorbancia del CTC a 345 nm en ambos disolventes. La emisión fue detectada a 410 nm, con tiempos de vida del singlete de 9,2 ns para 1,4-dioxano y 2 ns para acetonitrilo.



Espectro de absorción del triplete del CTC en 1,4-dioxano ($\lambda_{exc} = 355$ nm)

El triplete del CTC se detectó por estudios de fotólisis de destello láser como una banda muy ancha con máximo a 550 nm en ambos disolventes (Figura). Los tiempos de vida fueron 10 µs y 6 µs, respectivamente. La asignación de esta especie transitoria se confirmó por el efecto de inhibidores de triplete y por su reactividad como sensibilizador en la fotocicloadición [2+2] del 1,3-ciclohexadieno.

Agradecimientos. Proyecto financiado por el Ministerio de Ciencia y Tecnología (BQU-2001-2725).

[1] a) M. Chanon, M. D. Hawley, M. A. Fox, Introduction in *Photoinduced Electron Transfer*, M. A. Fox, M. Chanon, Ed., Elsevier: New York, 1988. b) H. Jiang, H. Xu, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **2001,** 1274. c) H. Saito, T. Mori, T. Wada, Y. Inoue, *Chem. Commun.* **2004,** 1652.

[2] a) M. Itoh, T. Mimura, T. Okomata, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1974,** *47,* 1078. b) M. C. Rath, H. Pal, T. Mukherjee, *J. Phys. Chem. A* **1999,** *103,* 4993.

[3] H. Saito, T. Mori, T. Wada, Y. Inoue, J. *Am. Chem. Soc.* **2004,** *126,* 1900.

ESTUDIO DE LA POLARIDAD DE FULVENOS SUSTITUIDOS

R. Crespo, C. Piqueras

Dept. de Química Física, Univ. de València, Dr. Moliner 50, 46100 Burjassot, Spain. e-mail: Carmen.Piqueras@uv.es

Los fulvenos y fulvalenos son compuestos que han recibido un especial interés debido a su posible carácter aromático.[1] Utilizando la Teoria de Baird hemos mostrado que estos compuestos pueden comportarse como *camaleones aromáticos*,[2] ya que pueden adaptar su distribución electrónica en los estados S_0 y T_1. Los fulvenos son dipolares en el estado S_0, debido a la existencia de estructuras resonantes aromáticas dipolares. Estos cálculos también han mostrado que los fulvenos en el estado T_1 muestran una polaridad totalmente opuesta a la observada en el estado S_0. El mismo tipo de comportamiento es observado en el estado quintuplete de menor energía de los fulvalenos y del azuleno. En los sistemas sustituidos los efectos electrónicos mostrados por estos compuestos pueden describirse mediante estructuras resonantes en las cuales los electrones del sustituyente exocíclico son donados o sustraidos del anillo. Por tanto, los sustituyentes pueden inducir aromaticidad o antiaromaticidad al anillo. Como consecuencia, las propiedades asociadas con la deslocalización π en el ciclo pueden ser moduladas por medio del sustituyente.

En esta comunicación se presenta el estudio de las propiedades electrónicas en estado fundamental y en el primer estado excitado triplete de fulvenos sustituidos. Los cálculos se han realizado utilizando la Teoría del Funcional de Densidad (DFT)[3] y la Teoría de Perturbaciones de Segundo Orden (CASPT2).[4] Las geometrías obtenidas, así como los valores calculados para las energías y los momentos dipolares del primer estado excitado de los diferentes compuestos son analizados y comparados con los obtenidos para el estado fundamental singulete. Los resultados preliminares sugieren que la diferencia de energía singlete-triplete puede modularse a través del sustituyente exocíclico, lo cual podría llevar al diseño de imanes moleculares.

Agradecimientos. El presente estudio ha sido financiado por la Generalitat Valenciana, el MEC y la Comisión Europea.

[1] V. Gogonea, P. v. R. Schleyer, P. R. Schreiner, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1998,** *37,* 1945.
[2] H. Mollerstedt, M. C. Piqueras, R. Crespo, H. Ottosson, *J. Am. Chem. Soc.* **2004,** *126,* 13938.
[3] N. C. Handy, A. J. Cohen, *Mol. Phys.* **2001,** *99,* 403.
[4] K. Andersson, P. A. Malmqvist, B. O. Roos, *J. Chem. Phys.* **1992,** *96,* 1218.

ESTUDIO LIF SUB-DOPPLER DE LA REACCIÓN FOTOINICIADA $O(^1D) + CH_4 \rightarrow OH(^2\Pi, v''=3\text{-}4, N''<8) + CH_3$

M. P. Puyuelo,[a] I. Antón,[a] P. A. Enríquez,[a] J. Guallar,[a] M. González[b]

a) Dept. Química, Univ. de La Rioja, c/ Madre de Dios 51, 26006 Logroño.
b) Dept. Química Física, Univ. de Barcelona, Martí i Franquès 1, 08028 Barcelona.

A una energía de colisión promedio de 0,4 eV, se ha estudiado experimentalmente la estereodinámica de la reacción fotoiniciada $O(^1D) + CH_4 \rightarrow OH(^2\Pi, v''=3\text{-}4, N''<8) + CH_3$, mediante la aplicación de la técnica de fluorescencia inducida por láser polarizado con resolución Doppler para la detección del producto $OH(^2\Pi, v'', N'')$ de la reacción.[1]

La fotodisociación del precursor N_2O se produce utilizando la radiación polarizada de un láser de excímero (ArF, 193 nm), que se encuentra alineado a través de la cámara de reacción. Los productos $OH(^2\Pi, v'', N'')$ de la reacción fotoiniciada se detectan utilizando la radiación polarizada de un segundo láser de colorante sintonizable de alta resolución espectral alineado colineal o perpendicularmente al láser de fotólisis, según las geometrías experimentales conocidas como A, B y D de Docker en un típico experimento de «bombeo y prueba».

Los perfiles Doppler obtenidos en condiciones nacientes ($P_T = 100$ mTorr, $\Delta t = 200$ ns) para los productos $OH(^2\Pi, v''=3, N''=1,2)$ y $OH(^2\Pi, v''=4, N''=1,3,8)$ de la reacción $O(^1D) + CH_4 \rightarrow OH(^2\Pi) + CH_3$, se analizaron mediante la aplicación de la técnica de inversión de perfiles Doppler,[2] obteniéndose la Sección Eficaz Diferencial (DCS) y la distribución de fracciones de energía liberada en traslación ($P(f_T)$) de los productos $OH(^2\Pi)$ en los estados cuánticos estudiados. Las DCS obtenidas se caracterizaron por una apreciable simetría «forward–backward», de acuerdo con el mecanismo mayoritario de inserción del átomo de $O(^1D)$ en el enlace C–H seguida de la eliminación rápida del producto OH, mecanismo que opera en todos los niveles vibracionales y rotacionales del producto OH de la reacción estudiada. Sin embargo, las distribuciones $P(f_T)$ obtenidas para los productos $OH(^2\Pi, v''=3,4, N''<8)$, presentaron un carácter bimodal. La primera componente de la distribución, centrada en valores de $f_T < 0,5$, se asoció con la operación del mecanismo reacción de inserción–eliminación rápida descrito anteriormente. Y la segunda componente, típica en el intervalo $f_T > 0,8$, se ha asignado a un mecanismo de tipo directo, de carácter desconocido.

El estudio teórico de la dinámica de la reacción $O(^1D) + CH_4 \rightarrow OH(^2\Pi, v''=3\text{-}5, N'') + CH_3$, mediante cálculos de trayectorias (QCT), utilizando una superficie de potencial (SEP) disponible,[3] indica que será necesaria la participación de alguna de las superficies de potencial excitadas de las reacciones de $O(^1D)$ estudiadas, accesibles energéticamente.

Agradecimientos. Este trabajo ha sido financiado por el MCYT (proyecto BQU2002-04269-C02-01) y por la Universidad de la Rioja. Los autores desean expresar su agradecimiento al Dr. M. Brouard y su grupo de la Universidad de Oxford, por su inestimable ayuda en la implementación de las técnicas de análisis de perfiles Doppler, y al Dr. J. Hernando, Dra. I. Baños y Dr. J. D. Sierra por su colaboración.

[1] I. Antón, Tesis Doctoral, Universidad de La Rioja, Logroño, 2004.
[2] M. Brouard, P. O'Keeffe, C. Wallance, *J. Phys. Chem. A* **2002,** *106,* 3629.
[3] R. Sayós, J. Hernando, P. Puyuelo, P. A. Enríquez, M. González, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2002,** *4,* 288.

ANÁLISIS CINÉTICO DE LA INTERACCIÓN DE 6-CARBOXIFLUORESCEÍNA CON LOS PRODUCTOS DE LA DESDIAZONIZACIÓN DEL ION BENCENODIAZONIO

B. Quintero, M. C. Cabeza, M. I. Martínez, P. J. Martínez, M. P. Gutiérrez

Dept. Química Física, Facultad de Farmacia, Univ. de Granada, Campus Universitario de Cartuja s/n, 18071 Granada. e-mail: bqosso@ugr.es; mccabeza@ugr.es

La mayoría de los compuestos arenodiazonios son reconocidos agentes tóxicos. Pueden provocar la arilación de ADN a través de los productos de desdiazonización: radical arilo y/o catión arilo. Los mecanismos de desdiazonización del ion bencenodiazonio (BZ) son todavía objeto de estudio.[1] En general se acepta que el proceso de desdiazonización en medio acuoso de BZ da lugar a la formación del catión. Los modelos teóricos indican incluso que el catión arilo *preexiste* en BZ donde aparece estabilizado mediante un enlace dativo con el grupo dinitrógeno de carácter neutro.

La interacción de 6-carboxifluoresceína (CF) con los radicales centrados en el carbono originados por azoiniciadores termolábiles, da lugar a un descenso de la fluorescencia observada. La inhibición de este proceso se ha utilizado para determinar la capacidad antioxidante de los compuestos capaces de capturar dichos radicales.[2] En la presente comunicación se presentan los datos sobre la interacción de los productos de desdiazonización a 37 °C de BZ ($1,0 \cdot 10^{-4}$ M – $9,94 \cdot 10^{-4}$ M) con CF ($8,0 \cdot 10^{-8}$ M) en medio acuoso tamponado (tampón fosfatos 0,1 M; pH 7,5). El proceso parece mediado sólo por el catión arilo ya que se ha comprobado que la disolución de BZ en medio tamponado pasado por resina Chelex, no origina la quimioluminiscencia propia del luminol en su reacción con radicales centrados en el carbono. El análisis espectrofotométrico se caracteriza por una más rápida descomposición ($k_{obs} = 0,0133\,\mathrm{min}^{-1}$) de BZ en comparación con lo que ocurre en medio ácido a 37 °C. Además, se observa la aparición de compuestos secundarios a la reacción de desdiazonización a diferencia de lo que ocurre[3] en medio acuoso a pH 6,1. El análisis espectrofluorimétrico de este proceso revela que los productos secundarios no afectan significativamente a la fluorescencia de CF pero sí el producto primario del proceso de desdiazonización. Se propone así que el catión arilo reacciona con las especies derivadas de la disociación ácida de CF ($pK_a = 6,9$)[4] para formar posiblemente un diazoéter, con lo que resulta un decrecimiento de la fluorescencia observada. Los datos experimentales no se ajustan a leyes cinéticas sencillas por lo que se ha recurrido a un simulador con el que se han analizado diferentes modelos cinéticos.

[1] Z. Wu, R. Glaser, *J. Am. Chem. Soc.* **2004,** *126,* 10632.

[2] Y. M. A. Naguib, *Anal. Biochem.* **2000,** *284,* 93.

[3] B. Quintero, M. I. Martínez, M. C. Cabeza, M. P. Gutiérrez, P. J. Martínez, *Actas de las I Jornadas Ibéricas de Fotoquímica, VI Congreso de Fotoquímica de la Real Sociedad Española de Química y 7º Encontro Nacional de Química de la Sociedade Portuguesa de Química,* Santiago de Compostela, 2003.

[4] P. Vallotton, H. Vogel, J. *Fluorescence* **2000,** *10,* 325.

DEPOSICIÓN POR LÁSER PULSADO DE POLÍMEROS DOPADOS CON SONDAS FLUORESCENTES: APLICACIÓN A FILMES SENSORES MEDIOAMBIENTALES

E. Rebollar,[a] M. Oujja,[a] T. Corrales,[b] M. M. Villavieja,[b] P. Bosch,[b] S. Georgiou,[c] M. Castillejo[a]

a) Instituto de Química Física Rocasolano, CSIC, Serrano 119, 28006 Madrid, España.
b) Instituto de Ciencia y Tecnología de Polímeros, CSIC, Juan de la Cierva 3, 28006 Madrid, España.
c) Foundation for Research and Technology-Hellas, Institute of Electronic Structure and Laser, P.O. Box 1527, 71110 Heraklion, Creta, Grecia.

La fabricación mediante DLP de capas delgadas de materiales poliméricos y biomateriales en el nuevo dominio de los depósitos nanoprocesados y nanoestructurados proporciona soluciones innovadoras para la industria farmacéutica, la bioingeniería y el desarrollo de sensores.[1]

En este trabajo, se ha empleado la técnica DLP para la obtención de filmes de polímeros dopados con sondas fluorescentes que puedan actuar como sensores de la presencia en el entorno de agentes contaminantes o nocivos (volátiles orgánicos y ácidos). Los sensores basados en filmes poliméricos delgados ofrecen ventajas sobre otras alternativas ya que permiten acortar el tiempo de difusión del contaminante (incrementando la capacidad de monitorización en tiempo real). Además, la posibilidad de obtener nanoestructuras mediante DLP[1] aumenta la superficie de interacción y consecuentemente reduce el umbral de detección.

Como material de partida se han utilizado matrices poliméricas de polimetilmetacrilato (PMMA) y poliestireno (PS) dopadas con especies aminoaromáticas y dendrímeros derivados de dichos compuestos, que han demostrado ser sensibles en disolución a cambios de pH, viscosidad y polaridad, aumentando su emisión de fluorescencia y/o modificando la posición de la banda de emisión.[2] La deposición se realiza en vacío a temperatura ambiente irradiando los blancos con dos tipos de fuentes láser: láser de excímero de KrF, a 248 nm, con pulsos de 20 ns y láser de Titanio:Zafiro a 800 nm, con pulsos de 120 fs. La caracterización y análisis de los depósitos obtenidos se lleva a cabo mediante técnicas de fluorescencia inducida por láser, y microscopías Raman, óptica, de fluorescencia y de barrido electrónico medioambiental. Las características de los depósitos (grosor y composición) son fuertemente dependientes del láser utilizado en la irradiación de los blancos y de su composición. En algunos casos los análisis revelan la transferencia al substrato del polímero y de la sonda. Para los blancos con matriz de PS la irradiación a 248 nm da lugar a capas más delgadas que en el caso de blancos basados en PMMA, con menor coeficiente de absorción a dicha longitud de onda.

Agradecimientos. Este trabajo ha sido financiado mediante el proyecto GR/MAT0714/-2004 de la Comunidad Autónoma de Madrid y una STSM de la Acción COST G7 de la UE (ER). Se agradece a la Dra. C. Domingo y a David Gómez-Varga el uso de los microscopios Raman y SEM, respectivamente.

[1] D. B. Chrisey, A. Piqué, R. A. McGill, J. S. Horwitz, B. R. Ringeisen, D. M. Bubb, P. K. Wu, *Chem. Rev.* **2003,** *103,* 553.

[2] P. Bosch, A. Fernández-Arizpe, F. Catalina, J. L. Mateo, C. Peinado, *Macromol. Chem. Phys.* **2002,** *203,* 336.

ESTUDIOS FUNDAMENTALES DEL EFECTO DEL PESO MOLECULAR EN LA ABLACIÓN LÁSER DE POLÍMEROS

E. Rebollar,[a] M. Oujja,[a] G. Bounos,[b] S. Georgiou,[b] M. Castillejo[a]

a) Instituto de Química Física Rocasolano, CSIC, Serrano 119, 28006 Madrid, España.
b) Foundation for Research and Technology-Hellas, Institute of Electronic Structure and Laser, P.O. Box 1527, 71110 Heraklion, Creta, Grecia.

La influencia del peso molecular (PM) en los mecanismos que operan en la ablación láser de polímeros ha sido escasamente considerada[1] a pesar de que este parámetro determina muchas de sus propiedades tales como temperaturas de transición, viscosidad o propiedades mecánicas.

En este trabajo se presentan los resultados de un estudio sistemático destinado a elucidar el efecto del tamaño de la cadena polimérica en la ablación con láser de excímero a 248 nm de dos polímeros, polimetilmetacrilato, PMMA (2,5, 120 y 996 kDa) y poliestireno, PS (15,1, 280 y 532 kDa) dopados con los compuestos de fotoquímica bien conocida yodonaftaleno (NapI) y yodofenantreno (PhenI). Con este fin se examinaron los procesos inducidos tras la ablación y las propiedades de la pluma de ablación de filmes de polímeros dopados utilizando un conjunto de técnicas espectroscópicas y analíticas. Para el seguimiento de los procesos inducidos en los filmes tras la ablación se utilizó un esquema de bombeo y prueba en el que se detecta la formación de fotoproductos mediante fluorescencia inducida por láser (LIF). Por abstracción de hidrógeno de la cadena polimérica, los radicales aril (Ar) obtenidos por fotodisociación del dopante (cuyo rendimiento de fluorescencia es prácticamente nulo) forman ArH, detectable por sus bandas de emisión a 335 nm (NapH) o 365 nm (PhenH). Se examinaron los cambios morfológicos en la superficie de los filmes irradiados mediante microscopía óptica. Para investigar la correspondiente escala de tiempos se midió en tiempo real la transmisión y reflexión de un láser de prueba continuo de HeNe. Se midió la distribución translacional de los productos ArH en la pluma de ablación en vacío mediante LIF. Finalmente, se caracterizaron mediante SEM los depósitos obtenidos por ablación.

Los resultados obtenidos ilustran el profundo efecto de PM sobre el proceso de ablación. En el polímero de mayor PM se obtiene mayor rendimiento y velocidad de formación de producto ArH. En PMMA, se observa la formación de burbujas en las zonas irradiadas por láser, cuyo tamaño aumenta inversamente con el PM. La escala temporal de los cambios morfológicos, indicada por la disminución transitoria de la transmisión del láser de HeNe, es más corta en el polímero de mayor PM. En buena correspondencia con estos resultados, se observó que los productos ArH en la pluma del polímero con más bajo PM presentan distribuciones de tiempo de vuelo más anchas, indicando menores velocidades de eyección. Finalmente el material depositado es rico en clusters en el caso de alto PM y de naturaleza más gaseosa en el de bajo PM. Además de sus implicaciones mecanísticas, la enorme dependencia del proceso de ablación UV con el PM es crucial para la optimización de esquemas de procesado láser y sus aplicaciones incluyendo el tratamiento láser de tejido biológico o la restauración con láser.

Agradecimientos. Este trabajo ha sido financiado mediante el proyecto MCYT (BQU-2003-08531-C02-01).

[1] E. Rebollar, G. Bounos, M. Oujja, C. Domingo, S. Georgiou, M. Castillejo, *Appl. Surf. Scie.* **2004,** en prensa.

FORMULACIÓN DE SISTEMAS EMISORES DE LUZ BASADOS EN NUEVOS MATERIALES POLIMÉRICOS

Henk Bolink, I. Recalde, L. Capelli, E. Coronado

Univ. de Valencia, Instituto de Ciencia Molecular (ICMOL), Dr. Moliner 50, 46009 Burjassot, Valencia, España.

Hay dos tipos de dispositivos OLEDs (diodos orgánicos emisores de luz), uno de ellos basados en moléculas pequeñas que se evaporan a vacío para formar capas delgadas entre dos electrodos (uno de los cuáles es transparente) y otros basados en soluciones poliméricas procesables que resultan económicamente más tentadoras. El inconveniente de este último tipo es que químicamente es más difícil de hacer, ya que no es fácil incorporar nuevas moléculas con las propiedades deseadas a las cadenas poliméricas.

Los OLEDs pueden llegar a ser extremadamente ligeros, característica esta que los hace muy útiles para la fabricación de pantallas de proyección de imágenes. Además, estas pantallas presentan una calidad superior a la del tubo catódico y a las pantallas basadas en cristales líquidos. Entre los obstáculos que frenan la producción en masa de estos dispositivos encontramos las incógnitas sobre los mecanismos a través de los cuales se gobierna la inyección de electrones y de agujeros, de los electrodos en la capa orgánica. Además, lograr materiales capaces de emitir suficiente luz a un bajo voltaje durante un largo período de tiempo es otro freno a la ampliación del campo de aplicación de estos dispositivos.

En este trabajo hemos estudiado las propiedades de diferentes sistemas orgánicos emisores de luz. Uno de ellos tiene como base o soporte un nuevo polímero y como emisor el DCM. El par transporte de huecos/transporte de electrones lo forma el TPD/NPB. El otro dispositivo se basa en un polímero transportador de huecos y un poliphenylvinyleno (PPV) que es el mejor polímero emisor del mundo actualmente. A estos dispositivos se les ha cambiado la facilidad de inyectar y/o transportar los huecos y electrones, variando el grosor de las diferentes capas que lo forman. El objetivo de este trabajo es comprender el mecanismo de la inyección y transporte de estas cargas, a través de medidas de Intensidad de Corriente en función del Voltaje (I-V) y Luminiscencia vs. Voltaje (L-V)

En los sistemas formulados se obtienen dispositivos eficaces en cuanto a la relación voltaje aplicado/corriente obtenida. Al comparar los valores de intensidad de corriente con los reportados en la literatura[4] se obtienen resultados mejores. A pesar de esto, aun el tiempo de vida de los mismos no es el óptimo para ser introducidos en el mercado.

Agradecimientos. DSM Research, Holanda. Covion Organic Semiconductors, Alemania. Ministerio de Ciencia y Tecnología de España. Generalitat Valenciana.

1. Covion Organic Semiconductors, Alemania.
2. X. Gong, S-H Lim, Jostrowski, D. Moses, Ch. Bardeen, G. Bazan. *J. Of Applied Physics* **2004,** *95,* 948.
3. Y. Cao, I. D. Parker, G. Yu, C. Zhang, A. J. Heeger. *Nature* **1999,** 397, 414.
4. J. H. Burroughes, D. C. C. Bradley, A. R. Brown, R. N. Marks, K. Mackay, R. H. Friend, P. L. Burns, A. B. Holmes, *Nature* **1990,** 347, 539.
5. X. B.Ding, J. G. Zheng, Y. D. Jim, P. L. Heremans, H. J. Geise, G. Borgh, *Synthetic Metals* **2003,** *137,* 103.

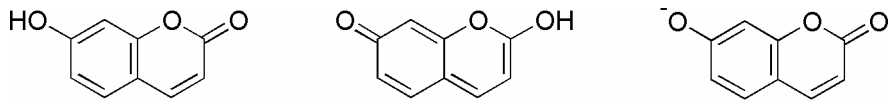
LAS HIDROXICUMARINAS COMO SONDAS DE TRANSFERENCIA PROTÓNICA PARA EL ESTUDIO DE SISTEMAS ORGANIZADOS

B. Reija,[a] M. Novo,[a] W. Al-Soufi,[a] M. Mosquera[b]

a) Dept. Química Física, Facultade de Ciencias, Univ. de Santiago de Compostela, Campus Universitario, 27002 Lugo, España. e-mail: breija@lugo.usc.es
b) Dept. Química Física, Facultade de Química, Univ. de Santiago de Compostela, Avda. das Ciencias, 15782 Santiago de Compostela, España.

Las moléculas que presentan procesos de transferencia protónica fotoinducida constituyen potenciales sondas para el estudio estructural de sistemas organizados, debido a la gran sensibilidad de dichos procesos a la polaridad del medio y a la presencia de especies dadoras o aceptoras de protones.

Las hidroxicumarinas son moléculas de elevado rendimiento cuántico que presentan interesantes procesos de transferencia protónica fotoinducida. En concreto, la 7-hidroxicumarina experimenta un gran incremento de acidez en el estado excitado dando lugar a la formación del anión correspondiente en medios acuosos neutros y a la formación del tautómero en medios ácidos.[1] La fototautomerización se ve favorecida frente a la fotodisociación cuando el disolvente es etanol.



Neutra *Tautómero* *Anión*

En este trabajo se estudia el comportamiento fotofísico de la 7-hidroxicumarina y de otras moléculas similares en medios organizados de características estructurales diferentes, como son las ciclodextrinas, moléculas con una cavidad hidrofóbica de carácter básico capaces de formar complejos de inclusión con diversos sustratos orgánicos, y los sistemas micelares formados por tensioactivos aniónicos, catiónicos o neutros. Los procesos de transferencia protónica fotoinducida son muy sensibles a la ubicación de la hidroxicumarina dentro de la estructura organizada, por lo que este tipo de moléculas podrían ser sondas adecuadas para el estudio estructural de este tipo de medios.

Agradecimientos. Los autores agradecen la financiación del Ministerio de Educación y Ciencia, proyecto CTQ2004-07683-C02-02. Belén Reija agradece la beca FPU del Ministerio de Educación y Ciencia.

[1] T. Moriya, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1988,** *61,* 1873.

TRANSFERENCIA PROTÓNICA FOTOINDUCIDA EN EL CATIÓN 1*H*-2-(6′-HIDROXI-2′-PIRIDIL)BENCIMIDAZOLIO. MEDIO ALCOHÓLICO

I. García Lema, M. Mosquera, F. Rodríguez Prieto, M. C. Ríos Rodríguez

Dept. de Química Física, Facultade de Química, Univ. de Santiago de Compostela, 15782 Santiago de Compostela, España. e-mail: qfcaryrr@usc.es

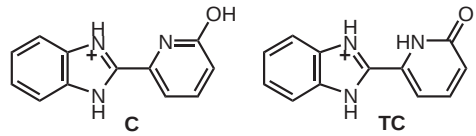
Las reacciones de transferencia protónica, tanto en el estado fundamental como en el estado excitado, son unos de los procesos químicos más ampliamente estudiados debido a su importancia en la naturaleza.[1]

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_2) 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.[2,3,4]

La presencia de sustancias con propiedades dadoras y/o aceptoras de protones (como es el caso del H_2O o los alcoholes) es indispensable para que tenga lugar el transporte del protón en nuestro sistema.

Se ha estudiado el comportamiento fotoquímico de este compuesto en condiciones ácidas en tres diferentes alcoholes: metanol, etanol y 2-propanol, para comprobar la relevancia del medio en los procesos de transferencia protónica.

En medio alcohólico ácido tiene lugar en el estado excitado la transferencia intramolecular de un protón desde el grupo O-H hasta el N del piridilo, observándose fluorescencia debida a los dos tautómeros: lactímico **C*** y lactámico **TC***. Además, la cesión del protón hidroxílico al disolvente da lugar a una especie neutra de carácter zwitteriónico, de la que también se observa emisión.



Catión Lactímico Catión Lactámico

La proporción del tautómero lactímico **C*** depende de la viscosidad del alcohol empleado, observándose la mayor proporción en el caso del 2-propanol.

CARTEL-61

[1] A. Müller, H. Ratajczack, 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. Willemse, 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.

[4] J. C. Penedo, J. L. Pérez Lustres, I. García Lema, M. C. Ríos Rodríguez, M. Mosquera, F. Rodríguez Prieto, *J. Phys. Chem. A* **2004,** *108,* 6117.

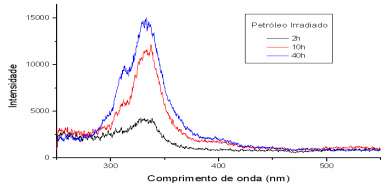
ACCION DE VERMICULITA, IMPREGNADA CON TiO_2, EN LA DEGRADACIÓN FOTOCATALITICA DEL PETRÓLEO

A. Rodrigues,[a] A. Hipolito,[a] R. Barcereiro,[a] R. Corrêa,[a] J. Gomes[b]

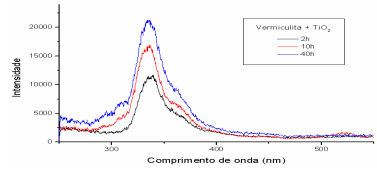
a) Lab. de Fotoquímica, Dept. Química Orgânica, Instituto de Química, Univ. Federal do Rio de Janeiro, CP: 68563, Cep: 21945-970, Rio de Janeiro, Brasil. e-mail: alexandre@iq.ufrj.br
b) Instituto de Energia Nuclear.

La intensidad de fluorescencia del petróleo es rapidamente disminuida com el aumento del tiempo de irradiación.[1] Esta disminuición de fluorescencia se debe al hecho de estar ocurriendo degradación del petróleo, y puede ser acelerada con la adición de fotocatalizadores. Como se trata de petróleo, esta adición puede ser comprometida debido a su coloración obscura, ademas de que los fotocatalizadores se encuentran en suspención en la columna. El uso de la Vermiculita como soporte es fundamental para mantener el TiO_2 en suspensión en la superficie del filme de petróleo sobre agua. Todo este proceso de degradación fotocatalítica aqui estudiado, aún puede recibir el nombre de Proceso Oxidativo Avanzado (POA) que a la vez son definidos como procesos de oxidación en que intermediários altamente reactivos (por ejemplo, radicales hidroxilo) son generados para actuar como agentes oxidantes químicos, por lo tanto, se trata de una especie de elevado poder oxidante ($E^0 = 2,8\,\mathrm{V}$), que permite una completa mineralización de inumerables especies químicas de importancia ambiental en tiempos relativamente cortos. En este trabajo fue estudiado la fluorescencia de la fracción de petróleo soluble en agua sobre la acción de Vermiculita soportada com TiO_2 despues de 2 h, 10 h y 40 h de irradiacion en filmes finos sobre agua, utilizando becker como reservatorio, sobre irradiación de una fuente artificial de luz UV y posterior análisis en técnica de fluorescencia sincronizada.

La Figura 1 muestra un espectro de fluorescencia de la fracción de petróleo soluble en agua sobre la irradiación en tres tiempos diferentes, evidenciando la fotodegradación natural del petróleo. La Figura 2, muestra un aumento de la intensidad de la fluorescencia en relación a la Figura 1. Este aumento puede ser atribuído a la acción de la vermiculita soportada con TiO_2.



1. Fluorescencia de la fracción de petróleo soluble en agua después de la irradiación



2. Fluorescencia de la fracción de petróleo soluble en agua, sobre acción de vermiculita soportada con TiO_2, después de la irradiación

De acuerdo con los experimentos realizados se puede observar que la adición de vermiculita soportada con TiO_2 aceleró significativamente la degradación del petróleo en un rango de 320 nm, que probablemente, se debe a la formación de radical hidroxilo como agente oxidante.

[1] D. E. Nicodem, C. B. Guedes, R. J. Correa, *Marine Chemistry* **1998,** *63,* 93.

ESTUDIO LIF DE LA DINÁMICA DE LAS REACCIONES FOTOINICIADAS $O(^1D, ^3P) + CH_4 \rightarrow OH(^2\Pi, v'', N'') + CH_3$

F. Rodríguez, M. P. Puyuelo

Dept. de Química, Univ. de La Rioja, c/ Madre de Dios 51, 26006 Logroño.

La dinámica de la reacción $O(^1D) + CH_4 \rightarrow OH(^2\Pi, v'', N'') + CH_3$ ha sido ampliamente estudiada en nuestro grupo de investigación[1,2] a una energía de colisión promedio de 0,4 eV, mediante la aplicación de la técnica de fluorescencia inducida por láser para la detección del producto $OH(^2\Pi, v'', N'')$ de la reacción. Recientemente, se han obtenido los resultados de las distribuciones rotacionales de los productos nacientes $OH(^2\Pi, v''=1,2, N'')$, que completan el estudio de la distribución vibracional del producto $OH(^2\Pi, v''=0\text{-}4)$ de la reacción $O(^1D) + CH_4 \rightarrow OH(^2\Pi, v'', N'') + CH_3$. Estas distribuciones rota-vibracionales de $OH(^2\Pi)$, analizadas mediante la técnica de *surprisal analysis*, permiten evaluar la dependencia de la dinámica de la reacción con la energía de colisión.

A diferencia del caso de la reacción anterior, el estudio experimental de la dinámica de la reacción $O(^3P) + CH_4 \rightarrow OH(^2\Pi, v'', N'') + CH_3$, fotoiniciada mediante la técnica de fotólisis láser, es más complicado[3] debido a que las energías de colisión con las que se obtiene el reactivo $O(^3P)$ raramente superan la alta barrera de activación (42 kJ/mol) propia de esta reacción. En esta comunicación se presentarán los resultados del estudio realizado utilizando la fotodisociación a 193 nm del precursor SO_2 como fuente de átomos de $O(^3P)$. Detectando el producto $OH(^2\Pi, v'', N'')$ en condiciones nacientes ($P_T = 100$ mTorr, $\Delta t = 250$ ns) mediante la técnica de fluorescencia inducida por láser, se obtienen los espectros de excitación de la fluorescencia, cuyo análisis nos proporciona las distribuciones rovibracionales del producto OH de la reacción.

Agradecimientos. Este trabajo ha sido financiado por el MCYT (proyecto BQU2002-04269-C02-01) y por la Universidad de la Rioja. Los autores desean expresar su agradecimiento a Dr. P. A. Enríquez, Dr. F. J. Guallar, Dr. J. Hernando, y Dr. I. Antón.

[1] J. Hernando, *Tesis Doctoral,* Universidad de Barcelona, Barcelona, 2000; M. González, M. P. Puyuelo, J. Hernando, R. Sayós, P. A. Enríquez, J. Guallar, I. Baños, *J. Phys. Chem. A* **2000,** *104,* 521.

[2] I. Antón, *Tesis Doctoral,* Universidad de La Rioja, Logroño, 2004.

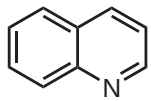
[3] F. Ausfelder, K. G. McKendrick, *Progress in Reaction Kinetics and Mechanism* **2000,** *25,* 299.

COMPORTAMIENTO FOTOFÍSICO DE LOS CATIONES QUINOLINIO Y *N*-METILQUINOLINIO

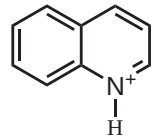
C. Costa Corbelle, F. Rodríguez Prieto, M. C. Ríos Rodríguez, M. Mosquera

Dept. de Química Física, Facultade de Química, Univ. de Santiago de Compostela, 15782 Santiago de Compostela, España. e-mail: qfflorrp@usc.es

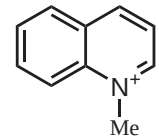
La quinoleína en medios neutros y a temperatura ambiente no presenta emisión de fluorescencia. A temperatura de 77 K sí se observa alguna emisión de fluorescencia en ciertas mezclas de disolventes, siendo al menos uno de ellos prótico.[1] Sin embargo, los cationes quinolinio (Q) y *N*-metilquinolinio (MQ) sí presentan emisión a temperatura ambiente, con un rendimiento cuántico de fluorescencia relativamente elevado.



Quinoleína



Catión quinolinio (Q)



Catión *N*-metilquinolinio (MQ)

Nuestro objetivo es dar una explicación al diferente comportamiento de estas especies. Para ello, se han medido los espectros y tiempos de vida de fluorescencia de las especies Q y MQ en diferentes disolventes, observándose una fuerte dependencia del rendimiento cuántico de fluorescencia en función del medio. No parece existir una gran diferencia entre medios próticos y apróticos, pero sí se aprecia una gran disminución de la intensidad de fluorescencia al pasar de agua a medios alcohólicos. Para poder explicar este comportamiento se han realizado series de adición de pequeñas cantidades, tanto de agua como de alcoholes, sobre Q y MQ en un disolvente aprótico, el acetonitrilo. Para cada adición se mide la emisión y el tiempo de vida.

Las series de espectros obtenidas se han analizado mediante la técnica de análisis de componentes principales (PCA), obteniéndose el número de especies emisoras involucradas. Por último se propone un modelo y se obtienen las constantes de velocidad involucradas en el proceso.

Agradecimientos. Este trabajo ha sido financiado por los Ministerios de Ciencia y Tecnología (proyecto BQU2001-3071) y Educación y Ciencia (Proyecto CTQ2004-07683-C02-01/BQU), así como por la Xunta de Galicia (proyecto PGIDIT02PXIC20907PN y programa de Infraestructura), a los que agradecemos su apoyo. Carlos Costa Corbelle agradece a la Xunta de Galicia la concesión de una beca predoctoral.

[1] M. F. Anton, W. R. Moomaw, *J. Chem. Phys* **1977,** *66,* 1808.

TRANSFERENCIA DE ENERGÍA TRIPLETE-TRIPLETE EN DIPÉPTIDOS

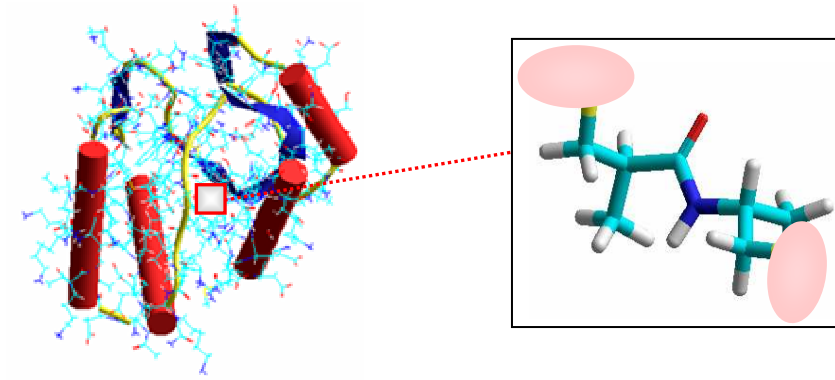
U. Sancho, E. Tyminska, L. M. Frutos, O. Castaño

Dept. de Química Física, Univ. de Alcalá, 28871 Alcalá de Henares, Madrid. e-mail: unai.sancho@uah.es

Recientemente se ha postulado en base a las propiedades de la Superficie de Energía Potencial (SEP) en los procesos de transferencia de energía triplete-triplete,[1] la posibilidad de dos mecanismos para el proceso, uno inducido térmicamente y otro foto-inducido para el cual no existe energía de activación.[2]

Dentro de este modelo, un cruce evitado entre los estados electrónicos involucrados correspondientes a la localización de la excitación en un grupo cromóforo u otro, es el responsable de las propiedades fundamentales del proceso para ambos mecanismos.

A la luz del modelo propuesto, se analiza la transferencia de energía triplete-triplete en dipéptidos (Figura), en concreto aquellos formados por los aminoácidos cisteína, metionina, asparagina, fenilalanina y glutamina. Se discuten aspectos como la activación térmica del proceso de transferencia de energía, el papel del enlace peptídico en el proceso o la magnitud del acoplamiento electrónico en función de la estructura secundaria.



Matriz proteica (izquierda) y un fragmento (dipéptido) correspondiente al fragmento Cys-Cys (derecha). La densidad de espín y por lo tanto la excitación triplete puede localizarse en ambos residuos. En el proceso de transferencia de energía dicha excitación se encuentra deslocalizada en ambos residuos

Agradecimientos. U. Sancho agradece a la Universidad de Alcalá la beca doctoral que está disfrutando. Trabajo financiado por el proyecto BQU2003-07281 del Ministerio de Ciencia y Tecnología

[1] L. M. Frutos, O. Castaño, J. L. Andrés, M. Merchán, A. U. Acuña, *J. Chem. Phys.* **2004,** *120,* 1208.

[2] L. M. Frutos, U. Sancho, O. Castaño, «Intramolecular Triplet-triplet Energy Transfer in Oxa- and Aza-di-π-methane Photosensitized Systems», *J. Phys. Chem. A* **2005,** en prensa.

PROPIEDADES FOTOCATALÍTICAS DEL CATIÓN 2,4,6-TRIFENILTIOPIRILIO

A. M. Amat,[a] A. Arques,[a] M. L. Marín,[b] M. A. Miranda,[b] L. Santos-Juanes,[a] R. F. Vercher[a]

a) Dept. de Ingeniería Textil y Papelera, Escuela Politécnica Superior de Alcoy, U.P.V., Paseo Viaducto 1, 03801 Alcoy, España. e-mail: aamat@txp.upv.es
b) Dept. de Química Inorgánica y Orgánica, Univ. Jaume I, 12071 Castellón. e-mail: francsico.galindo@qio.uji.es
c) Instituto de Tecnología Química UPV-CSIC, Univ. Politécnica de Valencia, 46071 Valencia, España. e-mail: mmiranda@qim.upv.es

En los últimos años está apareciendo un creciente interés en la investigación y desarrollo de nuevas técnicas y materiales capaces de degradar contaminantes industriales difíciles de tratar con métodos biológicos.

La fotocatálisis es una de estas técnicas en evolución, que precisa de sustancias capaces de utilizar la radiación solar para eliminar contaminantes refractarios a otros tratamientos. Uno de estos nuevos catalizadores es el catión 2,4,6-trifenilpirilio. Este compuesto se ha empleado en la degradación de contaminantes fenólicos, alcanzando importantes porcentajes de degradación de los mismos. Además, en estos procesos se ha empleado luz solar como única fuente de irradiación, con las importantes ventajas económicas y ecológicas que esto implica.

El catión 2,4,6-trifeniltiopirilio es un derivado del pirilio con semejantes propiedades fotoquímicas; su espectro de absorción llega hasta la región del UV cercano e incluso el visible. Debido a estas cualidades, se ha probado como fotocatalizador en reacciones de degradación de contaminantes fenólicos modelos, a fin de comparar su eficacia con la del catión pirilio. Para ello se ha utilizado ácido ferúlico 0,001 M y distintas proporciones de fotocatalizador, desde 10 mg/l hasta 200 mg/l. Las reacciones se realizaron en reactores cilíndricos abiertos, cargados con 250 ml de disolución a tratar. Las irradiaciones se iniciaron a las 10 de la mañana en días soleados, a fin de conseguir resultados reproducibles.

Valores de las constantes de velocidad de degradación del ácido ferúlico 0,001 M con distintas concentraciones de trifeniltiopirilio

Tiopirilio (mg/l)	10	20	200
k **(min^{-1})**	0,0102	0,0126	0,0325

La degradación del ácido ferúlico siguió una cinética de pseudo-primer orden, cuya constante de velocidad se encuentra en la Tabla. El catión tiopirilio ha demostrado ser un fotocatalizador eficiente alcanzándo porcentajes de degradación de hasta el 80 % en sólo 2 horas de reacción. Estos resultados mejoran los conseguidos con el catión pirilio.

El siguiente reto para convertir el proceso de fotocatálisis homogénea en heterogénea es soportar este compuesto sobre materiales inorgánicos e inertes. De forma que el fotocatalizador pueda ser separado de la disolución y reutilizado.

Agradecimientos. Los autores agradecen la financiación a los Fondos Feder y a la Generalitat Valenciana (Grupo 03/082).

EFECTO DE LOS SUSTITUYENTES Y QUIMIOSELECTIVIDAD EN LA FOTO-TRANSPOSICIÓN *N*-CICLOPROPILIMINA–1-PIRROLINA

A. Soldevilla, D. Sampedro, P. J. Campos, M. A. Rodríguez

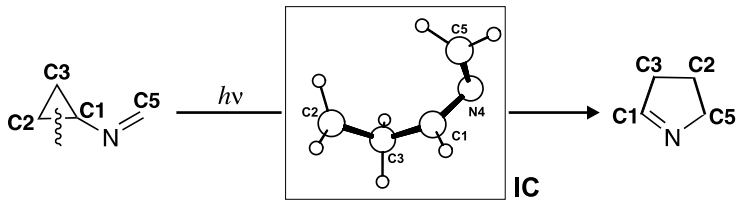
Dept. de Química, Univ. de La Rioja, Grupo de Síntesis Química de La Rioja, Unidad Asociada al CSIC, Madre de Dios, 53, 26006 Logroño, España. e-mail: alberto.soldevilla@dq.unirioja.es

Las foto-transposiciones de tipo vinilciclopropano–ciclopenteno (VCP–CP) constituyen interesantes procesos fotoquímicos, tanto desde el punto de vista de su aplicación a la síntesis orgánica como desde el de su empleo como modelos para el estudio teórico-práctico de las transformaciones fotoquímicas. Dentro de esta familia de foto-reacciones, la transposición *N*-ciclopropilimina–1-pirrolina (NCI–1P) se ha comenzado a estudiar recientemente.[1] Este proceso se ha verificado en un buen número de ejemplos, que han permitido sintetizar diversas 1-pirrolinas. Asimismo, se ha realizado un estudio mecanístico del proceso, usando herramientas computacionales.[2]

En esta comunicación, se presentan los principales efectos observados sobre la reactividad que producen los sustituyentes unidos al anillo de ciclopropano, en sus distintas posibilidades.[3] Los efectos más destacables son: *a*) Los sustratos con sustituyentes en el C1 del ciclopropano reaccionan más rápidamente, en el contexto de la transposición NCI–1P, lo que corresponde a un mayor rendimiento cuántico de formación de 1-pirrolina. *b*) Los sustratos con un gran número de sustituyentes en el anillo, particularmente los compuestos disustituidos en C3, tienen muy bajos rendimientos cuánticos de formación de 1-pirrolina, siendo la isomerización cis-trans del anillo de ciclopropano la reacción dominante y prácticamente la única observada.

A la luz de los resultados del estudio mecanístico previo, se han interpretado los efectos observados. Fundamentalmente, se han relacionado con la intersección cónica (IC) calculada para el proceso básico, analizándose el efecto de los sustituyentes sobre la estructura de dicha IC.

Por otro lado, también se ha estudiado la quimioselectividad de la transposición, a través de la irradiación de sustratos con un grupo insaturado, además del grupo imina, unido a un mismo carbono del ciclopropano. En estos casos, se ha observado una muy alta quimioselectividad, actuando la imina en la formación del anillo de cinco miembros con preferencia al grupo insaturado (alqueno o carbonilo de éster).



Estructura de la IC en el modelo básico de transposición NCI–1P

CARTEL-67

[1] P. J. Campos, A. Soldevilla, D. Sampedro, M. A. Rodríguez, *Org. Lett.* **2001,** *3,* 4087.

[2] D. Sampedro, A. Soldevilla, M. A. Rodríguez, P. J. Campos, M. Olivucci, *J. Am. Chem. Soc.* **2005,** *127,* 441.

[3] A. Soldevilla, D. Sampedro, P. J. Campos, M. A. Rodríguez, *pendiente de publicación*.

TRIPLET EXCITED STATES AS CHIRAL REPORTERS FOR THE BINDING SITES OF DRUGS TO TRANSPORT PROTEINS

I. Vayá, M. C. Jiménez, M. A. Miranda

Dept. de Química-Instituto de Tecnología Química UPV-CSIC, Universidad Politécnica de Valencia, camino de Vera s/n, 46022 Valencia, Spain.

The understanding of drug-HSA interactions is essential for controlling the biodistribution, metabolism, elimination and pharmacological effect of drugs in the body. In the past, a number of techniques (equilibrium dialysis, ultrafiltration, ultracentrifugation, calorimetry, fluorescence quenching, circular dichroism, liquid chromatography, capillary electrophoresis, etc) have been used to address this problem.[1]

In this work, the suitability of the lowest triplet excited states of drugs as reporters for the important issue of drug binding to transport proteins has been explored. As the properties of these states are very sensitive to the experienced microenvironment,[2] they should allow to study the drug distribution among the bulk solution and the different protein binding sites, providing valuable information on the nature of the drug-protein complexes, such as strength of the interaction, conformational restrictions, protection from attack by oxygen or other reagents, stereochemical requirements, etc.

Thus, the triplet lifetimes of (*S*)- and (*R*)-flurbiprofen methyl ester (FBPMe) in the presence of HSA have allowed to distinguish between the two HSA binding sites (site I and site II). The occupation level of these binding sites (Figure 1) has been estimated from regression analysis of the triplet decays at several [FBPMe]/[HSA] ratios. Besides, a remarkable stereodifferentiation has been found in the triplet lifetimes within the protein microenvironment (Figure 2).

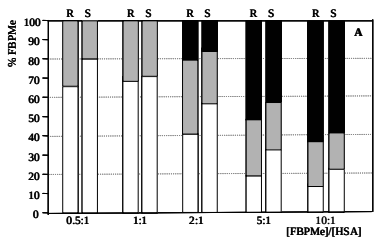


Fig 1. *Percent of (S)-FBPMe and (R)-FBPMe: free (black), in site I (white) and in site II (grey)*

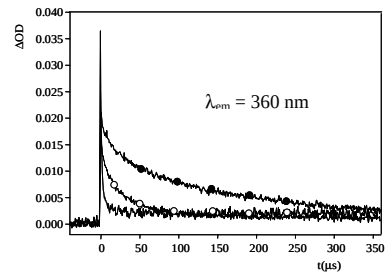


Fig 2. *Triplet decay (λ_{exc} = 266 nm, air, PBS) of (S)-FBPMe $2.5 \cdot 10^{-5}$ M (—) and 1:1 solutions of (S)-FBPMe/HSA (○) and (R)-FBPMe/HSA (•)*

Finally, model dyads containing FBP and the amino acids responsible for the main interactions in the binding sites (Tyr and Trp) have been prepared and studied by fluorescence and laser flash photolysis, in order to investigate the involved mechanism in well-defined chemical systems.

Acknowledgments. The UPV, the MEC and Generalitat Valenciana are gratefully acknowledged for financial support.

[1] Z. Jia, T. Ramstad, M. Zhong, *J. Pharm. Biomed. Anal.* **2002,** *405,* 413.
[2] C. Bohne, M. Barra, R. Boch, E. B. Abuin, J. C. Scaiano, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **1992,** *65,* 249.

THERMODYNAMIC PROFILE UPON EXCITATION OF PORPHYRIN-CONTAINING DONOR–BRIDGE–ACEPTOR SUPERMOLECULES IN NANOREACTORS

V. Martinez-Junza,[a] A. Ricci,[a] S. E. Braslavsky[a] M. N. Paddon-Row[b]

a) Max-Planck-Institut für Bioanorganische Chemie, Stiftstr. 34-36, D-45470 Mülheim an der Ruhr, Germany. e-mail: martinez@mpi-muelheim.mpg.de
b) School of Chemistry, Univ. of South Wales, NSW 2052 Sydney, Australia

Laser-induced optoacoustic spectroscopy (LIOAS) was used to stydy the enthalpy and volume changes associated with the electron transfer taking place upon excitation of two donor–bridge–aceptor compounds (D–b–A). One is a U-shaped tetrad where terminal zinc tetra-arylporphyrin (P_{Zn}) and methyl viologen (MV^{2+}) chromophores are bound by a semi-flexible seven-atom chain. Rapid electron transfer occurs in these molecules to form the biradical charge-shifted state ($P^{+\cdot}$–bridge–$MV^{+\cdot}$)[1,2] Electrostatic repulsion between the positively charged end groups after electron transfer increases the average acceptor–donor distance, this resulting in a major conformational change.[1,3]

The LIOAS signals obtained upon excitation of the compounds in benzonitrile show two components; the first is associated with the formation of the biradical and the triplet state, and the second with their decay. To separate the heat and structural volume changes contributing to the LIOAS signal amplitudes, the molecules were dissolved in benzonitrile and embedded inside water micelles. The thermoelastic parameters of the bulk are varied without affecting the reaction by changing the temperature. A contraction of 7 ml/mol was observed for the first component of the semi-rigid tetrad attributed to the entrance of solvent (benzonitrile) in the void volume produced upon opening of the molecule in the charge separated state. Due to the high flexibility of the dyad, non satisfactory LIOAS analysis was possible.

The measured and calculated structural volume changes, using the Drude-Nernst equation,[4] will be compared. Combination of the calculated Gibbs energy for the formation of the charge-shifted state with the enthalpy change derived from LIOAS yields the enthropy change upon biradical formation.

Acknowledgements. The able technical assistance of Dagmar Lenk and Simone Möllenbeck and the interesting discussions with Toby Bell are greatly acknowledged. V. M. J. is a recipient of a DAAD-La Caixa fellowship. Work in part supported by a Wolkswagen Foundation Grant.

[1] N. J. Head, J. Thomas, M. J. Shepard, M. N. Paddon-Row, *J. Photochem. Photobiol. 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] P. Drude, W. Nernst, *Z. Phys. Chem.* **1884,** *15*, 79.

Índice de autores

A

Abad, S., 46, 59
Acuña, A. U., 35, 39
Agarrabeitia, A. R., 45, 103
Al-Soufi, W., 16, 107, 118
Alarcón, D., 40
Albadalejo, J., 84, 95
Alcalá, R., 52
Almeida, P., 108
Alonso, R., 60
Álvarez, M., 25, 96
Álvaro, M., 47
Amat, A. M., 61, 62, 64, 99, 124
Amat-Guerri, F., 25, 39, 96
Antón, I., 15, 113
Araña, J., 75, 83, 87
Arbeloa, T., 101
Argüello, J. E., 63
Armesto, D., 45, 103
Arques, A., 61, 62, 64, 99, 124
Atienzar, P., 65

B

Bahnemann, D., 90
Balón, M., 66, 69
Balducci, U., 21
Ballesteros, B., 95
Bañares, L., 17, 91
Bañuelos, J., 67
Barcereiro, R., 120
Belmadoui, N., 68
Blanco, J., 40
Bolink, H., 117
Bordello, J., 107
Borrell, J. I., 93
Bosch, P., 28, 37, 115
Bounos, G., 116
Bourdelande, J. L., 21, 88
Branco, T. J. F., 20, 77
Braslavsky, S. E., 13, 72, 102, 127

C

Cabeza, M. C., 114
Campos, P. J., 60, 97, 109, 125
Capelli, L., 117
Carbonell, E., 50
Carmona, C., 66, 69
Caro, M., 97
Castaño, F., 14
Castaño, O., 32, 35, 123
Castillejo, M., 92, 115, 116
Catalán, J., 18, 74
Chatgilialoglu, C., 94
Climent, M. J., 68
Colón, G., 70, 90
Collado, D., 41
Coronado, E., 117
Corrales, T., 28, 115
Corrêa, R., 120
Costa Corbelle, C., 122
Costela, A., 25, 26, 71, 79, 86, 96
Crespo, R., 36, 112
Crovetto, L., 72, 102

D

D'Angelantonio, M., 94
Da Silva, J. P., 20
del Agua, D., 26, 79
Delgado, F. J., 39
del Valle, C., 78

del Valle, J. C., 73, 74
de Madariaga, M. A., 106
de Nalda, R., 17
de Sousa, M., 46
de Witte, P., 89
Díaz-Oliva, C., 74
Díaz-Sol, L., 92
Díez, A., 80
Di Marino, A., 104
Domenech, A., 62
Doña Rodríguez, J. M., 75, 83, 87
Douhal, A., 33

E

El Boulifi, N., 45
El-Shishtawy, R. M., 108
Encinas, S., 27, 94, 110
Enríquez, P. A., 15, 113

F

Fernandes, A., 77
Fernández, E. J., 76
Fernández, P., 40
Fernández Piñas, F., 100
Fernández Rodríguez, C., 83
Ferreira Machado, I., 20, 77
Ferrer, B., 47
Ferrit, M., 78
Forcén, P., 52
Forniés, J., 80
Frutos, L. M., 32, 35, 123

G

Gómez, C., 71, 86
Gómez, J., 80
Galindo, F., 64
García, A., 61, 80
García, H., 21, 47, 50, 65, 88
García, O., 26, 79
García de Paz, J. L., 18
García Fresnadillo, D., 49, 81
García Lema, I., 119
García-Moreno, I., 25, 26, 51, 71, 79, 86, 96
García-Parajó, M., 89
García-Segura, R., 82
Garriga i Cabo, C., 83
Garzón, A., 84
Gatica, N., 85
Georgiou, S., 115, 116
Gernjak, W., 40
Gimisis, T., 110
Gomes, J., 120
González, M., 15, 113
González Díaz, O., 75, 83, 87
Guallar, J., 15, 113
Gutiérrez, M. P., 114
Gutiérrez Coronado, J. L., 100

H

Herance, J. R., 21, 88
Hernando, J., 21, 89
Herrera Melián, J. A., 75, 83, 87
Hidalgo, M. C., 70, 90
Hipolito, A., 120
Hornillos, V., 39

I

Izquierdo, J. G., 17, 91
Izquierdo-Hornillos, R., 91

J

Jadraque, M., 92
Jiménez, A. M., 93
Jiménez, E., 95
Jiménez, L., 94
Jiménez, M. C., 126

K

Kluciar, M., 46

L

Laguna, A., 76
Lalinde, M., 80
Lanza, B., 95
Lhiaubet, V., 27

Liras, M., 25, 96
Longarte, A., 14
López, A., 100
López, M., 78
López Arbeloa, F., 19, 67, 101
López Arbeloa, I., 19, 67
López de Luzuriaga, J. M., 76
López-Sola, S., 97
Luque, J. R., 39

M

Macías, M., 90
Maicu, M., 70
Malato, S., 40
Maldonado, M. I., 40
Manzano, H., 67
Marín, M. L., 99, 124
Marazuela, M. D., 38
Marcelo, G., 98
Marquet, J., 21, 88
Martín, E., 100
Martín, M., 92
Martín, V., 37
Martín-Fontecha, M., 103
Martínez, F., 78
Martínez, M. I., 114
Martínez, P. J., 114
Martínez, V., 19, 101
Martínez-Junza, V., 72, 102, 127
Menéndez, M., 91
Mendicuti, F., 85, 98, 104
Merino, E., 38
Miquel, I., 15
Miranda, M. A., 27, 46, 53, 59, 63, 64, 68, 94, 99, 110, 111, 124, 126
Molina, J., 61
Monge, M., 76
Montenegro, J. M., 41
Montiel, M., 76
Mora, M., 106
Moreno, M. T., 80
Moreno-Bondi, M. C., 38
Mosquera, M., 118, 119, 122
Muñoz, M. A., 66, 69
Mulazzani, Q. G., 94

N

Nájera, F., 82, 105
Navío, J. A., 70, 90
Nolte, R., 89
Nonell, S., 93, 106
Notario, A., 84
Novo, M., 16, 107, 118

O

Oliveira, A. S., 108
Olivucci, M., 31
Oller, I., 40
Olmos, M. E., 76
Orellana, G., 23, 38, 49, 81
Organero, A., 33
Oriol, L., 52
Ortega, M., 109
Ortiz, M. J., 45, 103
Oujja, M., 92, 115, 116

P

Paddon-Row, M. N., 127
Pancratov, R., 111
Paris, C., 110
Pastor, I., 104
Peinado, C., 24, 37
Pérez, P., 74
Pérez-Estrada, L., 40
Pérez-Inestrosa, E., 41, 48, 82
Pérez Peña, J., 75, 83, 87
Pérez-Ruiz, R., 63, 111
Peris, E., 21
Piñol, M., 52
Pino, G., 91
Piqueras, C., 112
Piqueras, M. C., 36
Pischel, U., 46, 59
Postigo, F., 106
Prieto, M., 34
Puyuelo, M. P., 15, 113, 121

Q

Quintero, B., 114

R

Ramiro, P., 49
Rebollar, E., 92, 115, 116
Recalde, I., 117
Reija, B., 16, 107, 118
Rey, O., 93
Ribeiro, F., 77
Ricci, A., 127
Rico, R., 105
Ríos Rodríguez, M. C., 119, 122
Rivas, L., 39
Rodrigues, A., 120
Rodríguez, F., 121
Rodríguez, F. J., 52
Rodríguez, M., 76
Rodríguez, M. A., 60, 97, 109, 125
Rodríguez Prieto, F., 119, 122
Rowan, A., 89
Rubio, N., 93
Ruiz, R., 109
Russo, M., 94

S

Sagristá, M. L., 106
Salleres, S., 101
Sampedro, D., 97, 125
Sánchez, C., 52
Sánchez-Coronilla, A., 66, 69
Sánchez-García, D., 93
Sánchez Rayo, M. N., 14
Sancho, U., 32, 123
Santos, L., 33
Santos, M., 92
Santos-Juanes, L., 64, 99, 124
Sanz, M., 33
Sastre, R., 25, 26, 71, 79, 86, 96
Saugar, J. M., 39
Sayós, R., 15
Seguí, S., 62
Seidel, C. A. M., 16
Serrano, J. L., 52
Silvino, L., 52
Soldevilla, A., 125
Suau, R., 41, 48, 82, 105

T

Teixidó, J., 93
Tejedor, R. M., 52
Tobías, M. Á., 22
Tormo, L., 33
Torresano, J. A., 92
Tyminska, E., 123

U

Urraca, J., 38

V

van Dijk, E., 89
van Hulst, N., 89
Vayá, I., 126
Vercher, R. F., 62, 124
Verdasco, J. E., 91
Vida, Y., 41, 48
Vieira Ferreira, L. F., 20, 77
Villacampa, B., 52
Villavieja, M. M., 28, 115

W

Wetzler, D. E., 81

Lista de participantes

Sergio Abad Fuentes
Instituto de Tecnología Química (UPV/CSIC)
Avda. de los Naranjos s/n
46022 Valencia
serabfue@itq.upv.es

Ulises Acuña Fernández
Instituto de Química-Física «Rocasolano», CSIC
Serrano 119
28006 Madrid
roculises@iqfr.csic.es

Rafael Alonso Ruiz
Universidad de La Rioja
Madre de Dios, 51
26006 Logroño
rafael.alonso@dq.unirioja.es

Wajih Al-Soufi
Universidade de Santiago de Compostela
Facultade de Ciencias, Campus Universitario
27002 Lugo
alsoufi@lugo.usc.es

Marta Álvarez Chamorro
Instituto de Química Física «Rocasolano», CSIC
Serrano 119
28006 Madrid
m.alvarez@iqfr.csic.es

Mercedes Álvaro Rodríguez
Universidad Politécnica de Valencia
Departamento de Quimica, Camino de Vera s/n
46022 Valencia
malvaro@qim.upv.es

Ana Mª Amat Payá
Universidad Politécnica de Valencia
Paseo Viaducto 1
03801 Alcoy (Alicante)
aamat@txp.upv.es

María Anechina Vallet
Cáceres 41
29018 Málaga

Juan Argüello
Universidad Politécnica de Valencia
Camino de Vera s/n
46022 Valencia
juelar@qim.upv.es

Antonio Arques Sanz
Universidad Politécnica de Valencia
Paseo Viaducto 1
03801 Alcoy
aarques@txp.upv.es

Pedro Atienzar Corvillo
Instituto de Tecnología Química
Avda. de los Naranjos s/n
46022 Valencia
pedatcor@aaa.upv.es

Manuel Balón Almeida
Universidad de Sevilla
Profesor García González 4
41012 Sevilla
balon@us.es

Luis Bañares Morcillo
Universidad Complutense
Ciudad Universitaria s/n
28040 Madrid
banares@quim.ucm.es

Jorge Bañuelos Prieto
Universidad del País Vasco
Apartado 644
48080 Bilbao
qfpbaprj@lg.ehu.es

Noureddine Belmadoui
Universidad Politécnica de Valencia
Camino de la Vera s/n
46022 Valencia
noubel@doctor.upv.es

Paula Bosch Sarobe
Instituto de Ciencia y Tecnología de Polímeros
Juan de la Cierva 3
28006 Madrid
pbosch@ictp.csic.es

José Luis Bourdelande Fernández
Universidad Autónoma de Barcelona
Entrada Norte, Edificio de Ciencias
08193 Barcelona
JoseLuis.Bourdelande@uab.es

Silvia Braslavsky
Max Planck Institute for Bioinorganic Chemistry
Stiftstraße 34-36
D-45470 Mülheim an der Ruhr
braslavsky@mpi-muelheim.mpg.de

Pedro Campos García
Universidad de La Rioja
Madre de Dios, 51
26006 Logroño
pedro.campos@dq.unirioja.es

Esther Campos Gómez
Universidad de Oviedo
Julián Clavería 8
33006 Oviedo
esthercampos81@yahoo.es

Luca Emilio Cappelli
Universidad de Valencia
Edificio F, Doctor Moliner 50
46100 Valencia
luca.cappelli@uv.es

Esther Carbonell Llopis
Universidad Politécnica de Valencia
Avda. de los Naranjos s/n
46022 Valencia
escarllo@doctor.upv.es

Carmen Carmona Guzmán
Universidad de Sevilla
41012 Sevilla
carmona@us.es

Fernando Castaño Almendral
Universidad de Pais Vasco
Departamento de Químico Física
48080 Bilbao
qfpcaalf@lg.ehu.es

Obis Castaño González
Universidad de Alcalá
Depto. Químico Física, Madrid-Barcelona, Km. 33,600
28871 Alcalá de Henares
obisd.castano@uah.es

Javier Catalán Sierra
UAM
Departamento de Química Física aplicada, campus de Cantoblanco
28049 Madrid
javier.catalan@uam.es

María Teresa Corrales Viscasillas
Instituto de Ciencia y Tecnologia de Polimeros
Juan de la Cierva 3
28028 Madrid
tcorrales@ictp.csic.es

Marisela Cortez Bergoderi

marisela_cortes@hotmail.com

Angel Costela González
Instituto de Química Física «Rocasolano», CSIC
Serrano 119
28006 Madrid
acostela@iqfr.csic.es

Raul Crespo Crespo
Universitat de Valencia
Doctor Moliner 50
46100 Valencia
Raul.Crespo@uv.es

Luis Crovetto González
Max-Planck-Institut für Bioanorganische Chemie
Stiftstraße 34-36
D-45413 Mülheim a.d. Ruhr
crovetto@mpi-muelheim.mpg.de

David del Agua Hernández
Centro de Ciencia y Tecnología de Polímeros CSIC
Juan de La Cierva 3
28006 Madrid
delagua@ictp.csic.es

Juan Carlos del Valle Lázaro
Universidad Autónoma de Madrid
C-2-203, Cantoblanco
28049 Madrid
juan.valle@uam.es

Cristina Díaz Oliva
Universidad Autónoma de Madrid
Cantoblanco
28049 Madrid
cristina.oliva@uam.es

José Miguel Doña Rodríguez
Universidad de Las Palmas de Gran Canaria
CIDIA-FEAM. Parque Científico y Tecnológico
35017 Las Palmas de Gran Canaria
jdona@dqui.ulpgc.es

Abderrazzak Douhal
Universidad Castilla-La Mancha
Avda. Carlos III s/n
45071 Toledo
adouhal@amb-to.uclm.es

Noureddin El Boulifi
UCM
Ciudad Universitaria s/n
28040 Madrid
noureddin365@hotmail.com

Susana Encinas Perea
Universidad Politécnica de Valencia
Camino de Vera s/n
46022 Valencia
sencinas@qim.upv.es

Pedro Alberto Enríquez Palma
Universidad de La Rioja
Madre de Dios 51
26006 Logroño
pedro.enriquez@dq.unirioja.es

Eduardo Fernández Garbayo
Universidad de La Rioja
Madre de Dios 51
26006 Logroño

Isabel Luisa Ferreira Machado
Centro de Química-Física Molecular
Avda. Rovisco Pais 1049-001
1049-001 Lisboa
ilfmachado@clix.pt

Rosa Belén Ferrer Ribera
Universidad Politecnica de Valencia
Departamento de Química, Camino de Vera s/n
46022 Valencia
belrib@yahoo.es

Mónica Ferrit Martín
Universidad de Granada
Campus cartuja s/n
18071 Granada
martimm@ugr.es

Luis Manuel Frutos Gaite
Universidad de Alcalá
Campus Universitario, Departamento de Química Física
28871 Madrid
luisma.frutos@uah.es

Rafael Garcia Segura
Universidad de Málaga
Campus Teatinos s/n
29071 Málaga
segura@uma.es

David García Fresnadillo
Universidad Complutense de Madrid
Dpto. de Química Orgánica, Avenida Complutense s/n
28040 Madrid
dgfresna@quim.ucm.es

Olga García Ballesteros
Instituto de Ciencia y Tecnología de Polímeros
Juan de la Cierva 3
28006 Madrid
ogarcia@ictp.csic.es

Hermenegildo García Gómez
Universidad Politécnica de Valencia
Departamento de Química, Camino de Vera s/n
46022 Valencia
hgarcia@qim.upv.es

Ana García Ripoll
Escuela Politécnica Superior de Alcoy (UPV)
Plaza Ferrandiz Carbonell s/n
03801 Alcoy
angarri1@epsa.upv.es

Ana García Fontecha
Universidad de La Rioja
Madre de Dios 51
26006 Logroño
ana.garcia@dq.unirioja.es

Inmaculada García-Moreno Gonzalo
Instituto de Química-Física «Rocasolano»
Serrano 119
28006 Madrid
i.garcia-moreno@iqfr.csic.es

Cristina Garriga Cabo
Universidad de Las Palmas de Gran Canaria
Parque Científico y Tecnológico
35017 Las Palmas de Gran Canaria
cristina.garriga101@doctorandos.ulpgc.es

Andrés Garzón Ruiz
Universidad de Castilla-La Mancha
Avda. Camilo José Cela s/n
13071 Ciudad Real
andres.garzon@uclm.es

Nicolás Gatica Olivares
Universidad de Alcalá
Departamento de Química Física
28871 Alcalá de Henares
nigatica@udec.cl

Clara Gómez Hernández
Instituto de Química-Física «Rocasolano»
Serrano 119
28006 Madrid
c.gomez@iqfr.csic.es

Miguel González Pérez
Universidad de Barcelona
Martí i Franquès 1
08028 Barcelona
miguel.gonzalez@ub.edu

Oscar Manuel González Díaz
Universidad de Las Palmas de Gran Canaria
Parque Científico-Tecnológico. Campus de Tafira s/n
Las Palmas de Gran Canaria
ogonzalez@dqui.ulpgc.es

Jesús González Izquierdo
Universidad Complutense de Madrid
Avd. Ciudad universitaria
Madrid
jesgi@quim.ucm.es

Jose Raul Herance Camacho
UAB
Campus UAB, Edifici C, lab C7/415
08193 Cerdanyola del Vallés
jrherance@einstein.uab.es

Jordi Hernando Campos
Universitat Autònoma de Barcelona
Edificio C, Campus UAB
08913 Bellaterra
jordi.hernando@uab.es

María del Carmen Hidalgo López
Instituto de Ciencia de Materiales
Americo Vespucio 49
41092 Sevilla
mchidalgo@icmse.csic.es

Valentín Hornillos Gómez-Recuero
Instituto de Química Orgánica, CSIC
Juan de la Cierva 3
28006 Madrid
valentinhg@iqog.csic.es

J. G. Izquierdo
Universidad Complutense
Departamento de Química Física I
28040 Madrid
jgi@batracio.quim.ucm.es

María Jadraque Jiménez
Instituto de Química Física «Rocasolano», CSIC
Serrano 119
28006 Madrid
m.jadraque@iqfr.csic.es

Liliana Beatriz Jimenez
Universidad Politécnica de Valencia
Camino de Vera s/n
46022 Valencia
ljimenez@qim.upv.es

Ana María Jiménez Banzo
Universitat Ramón Llull
Vía Augusta 390
08017 Barcelona
anajimenez@aiqs.es

Beatriz Lanza Fernández
Universidad de Castilla-La Mancha
Avda. Camilo José Cela 10
13071 Ciudad Real
Beatriz.Lanza@uclm.es

Virginie Lhiaubet-Vallet
Universidad Politécnica de Valencia
Avda de Los Naranjos s/n
46022 Valencia
lvirgini@itq.upv.es

Marta Liras Torrente
Instituto de Química Orgánica, CSIC
Juan de la Cierva 3
28006 Madrid
iqo1376@iqog.csic.es

Susana López Sola
Universidad de La Rioja
Madre de Dios 51
26006 Logroño
susana.lopez@dq.unirioja.es

Fernando López Arbeloa
Universidad del País Vasco
Apartado 644
48080 Bilbao
qfploarf@lg.ehu.es

Manuel Ignacio Maldonado Rubio
Plataforma Solar de Almería-CIEMAT
Ctra. de Senés s/n, Aptdo. Correos 22
04200 Almería
mignacio.maldonado@psa.es

Gema Marcelo Alejandre
Universidad de Alcalá
Edificio de Farmacia, carretera Madrid-Barcelona
28871 Alcalá de Henares
gema.mercelo@uah.es

Maria Luisa Marin Garcia
Universidad Politécnica de Valencia
Avda. de los Naranjos s/n
46022 Valencia
marmarin@qim.upv.es

Virginia Martín Torres
Instituto de Ciencia y Tecnología de Polímeros
Juan de la Cierva 3
28030 Madrid
vmartin@ictp.csic.es

Esperanza Martín García
Universidad Autónoma de Madrid
Depto. de Química Física Aplicada C-XIV
28049 Madrid
esperanza.martin@uam.es

Víctor Martínez Junza
Max-Planck-Institut für Bioanorganische Chemie
Stifstraße 34-36
D-45470 Mülheim an der Ruhr
martinez@mpi-muelheim.mpg.de

Virginia Martínez Martínez
Universidad del País Vasco
Apartado 644
48080 Bilbao
qfbmamav@lg.ehu.es

Mar Martin-Fontecha Corrales
Universidad Complutense de Madrid
Ciudad Universitaria s/n
28040 Madrid
mmarfont@hotmail.com

Francisco Mendicuti Madrid
Universidad de Alcalá
Crtra Madrid-Barcelona km 32,6
28871 Alcalá de Henares
francisco.mendicuti@uah.es

Emilia Raquel Merino Binzugna
Facultad de Ciencias Quimicas, UCM
Avda. Complutense s/n
28040 Madrid
ermerino@quim.ucm.es

Miguel Ángel Miranda Alonso
Universidad Politécnica de Valencia
Camino de Vera s/n
46022 Valencia
mmiranda@qim.upv.es

María Muñoz Pérez
Universidad de Sevilla
Profesor García González 4
41012 Sevilla

Francisco Nájera Albendín
Universidad de Málaga
Facultad de Ciencias, Campus de Teatinos
29071 Málaga
najera@uma.es

Santi Nonell Marrugat
Universitat Ramon Llull
Via Augusta 390
08017 Barcelona
s.nonell@iqs.url.edu

María de la Merced Novo Rodriguez
Universidade de Santiago de Compostela
Campus Universitario
27002 Lugo
mnovo@lugo.usc.es

Massimo Olivucci
Università degli Studi di Siena
Via Aldo Moro
I-53100 Siena
olivucci@unisi.it

Guillermo Orellana Moraleda
Universidad Complutense
Ciudad Universitaria
28040 Madrid
orellana@quim.ucm.es

Luis Oriol Langa
Universidad de Zaragoza
Facultad de Ciencias, Pedro Cerbuna, 12
50009 Zaragoza
loriol@unizar.es

María Ortega Martínez-Losa
Universidad de La Rioja
Madre de Dios 51
26006 Logroño
maria.ortega@dq.unirioja.es

Maria José Ortiz García
Universidad Complutense
Facultad de Ciencias Químicas, Avda. Complutense s/n
28040 Madrid
mjortiz@quim.ucm.es

Cecilia Paris Carrizo
Universidad Politécnica de Valencia
Avenida de los Naranjos s/n
46022 Valencia
parisce@itq.upv.es

Carmen Peinado Margalef
Instituto de Ciencia y Tecnología de Polímeros
Juan de la Cierva 3
28006 Madrid
cpeinado@ictp.csic.es

Pilar Pérez Diez
Universidad Autónoma de Madrid
Campus de Cantoblanco
28049 Madrid
pilar.diez@uam.es

Ezequiel Pérez Inestrosa
Universidad de Málaga
Facultad de Ciencias, Química Orgánica
29071 Málaga
inestrosa@uma.es

Raúl Pérez Ruiz
Universidad Politécnica de Valencia
Camino de Vera s/n
46022 Valencia
raupreru@doctor.upv.es

Mari Carmen Piqueras García
Universitat de Valencia
Dr. Moliner 50
46100 Burjassot (Valencia)
Carmen.Piqueras@uv.es

Uwe Pischel
Universidade do Porto
Rua do Campo Alegre
4169-007 Oporto
upischel@fc.up.pt

Manuel Prieto
Complexo Interdisciplinar, IST
Centro de Química-Física Molecular, IST
Lisboa Avda. Rovisco Pais
1000-147

Pilar Puyuelo García
Universidad de La Rioja
Madre de Dios 51
26006 Logroño
pilar.puyuelo@dq.unirioja.es

Bartolomé Quintero Osso
Universidad de Granada
Campus Universitario de Cartuja s/n
18071 Granada
bqosso@ugr.es

Pedro Ramiro Pérez
Universidad Complutense de Madrid
Ciudad Universitaria s/n
28040 Madrid
pramiro@quim.ucm.es

Esther Rebollar González
Instituto de Química Física Rocasolano, CSIC
Serrano 119
28006 Madrid
e.rebollar@iqfr.csic.es

Ileana Recalde Ruiz
Universidad de Valencia
Dr. Moliner 50, Burjassot
46100 Valencia
Ileana.Recalde@uv.es

Belén Reija Otero
Facultade de Ciencias de Lugo
Avda. Alfonso X O Sabio
27002 Lugo
breija@lugo.usc.es

Mª del Carmen Ríos Rodríguez
Universidad de Santiago de Compostela
Avda de las Ciencias s/n
15782 Santiago de Compostela
qfcaryrr@usc.es

Alexandre Rodrigues do Nascimento
Universidade Federal do Rio de Janeiro
Cidade Universitaria
21945-970 Rio de Janeiro
alexandre@iq.ufrj.br

Fernando Rodríguez
Universidad de La Rioja
Madre de Dios 51
26006 Logroño
fernando.rodrigue@dq.unirioja.es

Flor Rodríguez Prieto
Universidade de Santiago de Compostela
Departamento de Química Física
15782 Santiago de Compostela
qfflorrp@usc.es

Miguel Ángel Rodríguez Barranco
Universidad de La Rioja
Madre de Dios 51
26006 Logroño
miguelangel.rodriguez@dq.unirioja.es

Antonia Rodríguez Agarrabeitia
Universidad Complutense
Facultad de Ciencias Químicas, Avda. Complutense s/n
28040 Madrid
agarrabe@quim.ucm.es

Roberto Ruiz Hereña
Universidad de La Rioja
Madre de Dios 51
26006 Logroño
roberto.ruizh@alum.unirioja.es

Diego Sampedro Ruiz
Universidad de La Rioja
Madre de Dios 51
26006 Logroño
diego.sampedro@dq.unirioja.es

Antonio Sánchez Coronilla
Facultad de Farmacia. Universidad de Sevilla
Profesor García González 2
41012 Sevilla
antsancor@us.es

Unai Daniel Sancho Rey
Universidad de Alcalá
Campus Universitario, Departamento de Química Física
28871 Madrid
unai.sancho@uah.es

Lucas Santos-Juanes Jordà
Escuela Politécnica Superior de Alcoy (UPV)
Plaza Ferrandiz Carbonell s/n
03801 Alcoy
Lusanju1@epsa.upv.es

Roberto Sastre Muñoz
Instituto de Ciencia y Tecnología de Polímeros
Juan de la Cierva 3
28006 Madrid
ictrs45@ictp.csic.es

Carlos Sieiro del Nido
Universidad Autónoma de Madrid
Departamento de Química Física Aplicada
28049 Madrid
carlos.sieiro@uam.es

Alberto Soldevilla Armas
Universidad de La Rioja
Madre de Dios 51
26006 Logroño
alberto.soldevilla@dq.unirioja.es

Anabela Sousa Oliveira
Centro de Química Física Molecular
Avda. Rovisco Pais 1096
1096 Lisboa
ASOliveira@ist.utl.pt

Rafael Suau Suárez
Universidad de Málaga
Facultad de Ciencias, Química Orgánica
29071 Málaga

Miguel Ángel Tobías
Barpimo
San Fernando 116, Apartado 12
26300 Nájera (La Rioja)
matobias@barpimo.com

Ignacio Vayá Pérez
Universidad Politécnica de Valencia
Camino de Vera s/n
46022 Valencia
igvapre@qim.upv.es

Yolanda Vida Pol
Universidad de Málaga
Campus de Teatinos s/n
29071 Málaga
yolvida@uma.es

Luis Filipe Vieira Ferreira
Universidade Técnica de Lisboa
Avda. Rovisco Pais
1049-001 Lisboa
LuisFilipeVF@ist.utl.pt

María del Mar Villavieja Hidalgo
Instituto de Ciencia y Tecnología de Polímeros
Juan de la Cierva 3
28006 Madrid
mvillavieja@ictp.csic.es