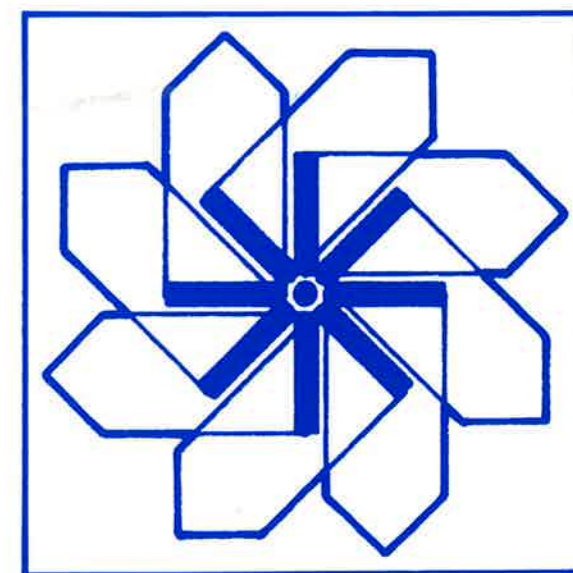


RESÚMENES DE LAS COMUNICACIONES

I CONGRESO

DE



FOTOQUÍMICA

GRANADA, 21 Y 22 DE MARZO DE 1991

INDICE DE AUTORES

Depósito Legal: GR-468-1991

Imprime:

T.G. ARTE, Juberías & CIA, S.A.
C/. Rubén Darío, s/n.
18200-MARACENA (Granada)

ACUÑA, A.U.	III-01, III-02
AIRES, P.	III-07
ALLEN, N.S.	I-16
ALVAREZ, J.M.	III-23
ALVARIÑO, J.M.	I-01
AMAT-GUERRI, F.	III-01, III-02
AMAT-GUERRI, F.	I-11, I-13, I-14, I-15
ARAMENDIA, P.F.	III-17
ARMESTO, D.	I-02
AZENHA, M.E.D.G.	III-03
BALON, M.	III-04
BARBER, R.	I-09
BARTOLOME, P.	I-03
BARTON, J.K.	III-19
BASELGA, J.	III-16
BESCOS, M.B.	III-01
BISBAL, J.L.	I-05
BOLOS, J.de	I-17
BOSCH, P.	I-12
BOTIJA, J.M.	I-11
BOURDELANDE, J.L.	I-04
BRASLAVSKY, S.E.	I-18, III-17
BROSA, C.	I-05
BURROWS, H.D.	III-03
CABEZA, M.C.	III-23
CARMONA, M.C.	III-04
CASTAN, P.	I-18
CASTILLEJO, M.	I-06
CATALINA, F.	I-12, I-16
CELDA, B.	III-05
CERVERA, M.	III-05
CHAMARRO, E.	III-07
CONNERADE, J.P.	I-06
COSTELA, A.	I-06
CROVETTO, G.	III-21
DABRIO, J.	I-14
DE LA ROSA, M.A.	III-22
DIAS, A.	III-06
DOMENECH, X.	I-08, I-09, I-10
DOUHAL, A.	III-02
EIXARCH, L.	I-18
ESPLUGAS, S.	III-07
FELIZ, M.	I-18
FERRER, J.	I-05
FIGUERA, J.M.	I-07
FONTICH, M.	I-18
FONT, J.	I-04
FORMOSINHO, S.J.	III-03
FORS, P.	I-18
FUENTES, I.H.	III-08
GAL, E.	III-07
GARCIA, J.	I-08

GIRALT, E.	I-18
GIRONA, V.	I-10, I-17
GONZALEZ, J.	III-01
GUARDADO, P.	III-04
HEIHOFF, K.	III-17
HERVAS, M.	III-22
HIDALGO, J.	III-04
HORSPool, W.M.	I-02
HORTA, A.	III-08
HUTCHINSON, M.H.R.	I-06
KASTBERG, A.	I-06
KIRSCH-DeMESMAEKER, A	III-19
LILLO, M.P.	III-01
LOPEZ ARBELOA, F.	III-09, III-10
LOPEZ ARBELOA, I.	III-09, III-10
LOPEZ ARBELOA, T.	III-09, III-10
LUQUE, J.	I-07
MAÇANITA, A.	III-06, III-08
MALLAVIA, R.	I-15
MARANGOS, J.B.	I-06
MARQUEZ, F.	III-11
MARTIN, M.E.	I-11
MARTIN, M.	I-03
MARTIN, R.	III-17
MARTIRE, D.O.	I-18
MATEO, C.R.	III-01
MATEO, J.L.	I-12
MATTICE, W.L.	III-13
MEDINA, P.	III-05
MENDICUTI, F.	III-13
MIGUEL, M.G.M.	III-03
MIGUEL, M.	III-06
MILIS, A.	I-08
MORENO, J.M.	III-05
MORENO, M.C.	III-18
MOSQUERA, M.	III-14, III-24
MUÑOZ, J.	I-09
MUÑOZ, M.A.	III-04
MUÑOZ, M.	I-17
NAVARRO, J.A.	III-22
NAVAS, A.	III-15
NOGUERALES, M.C.	III-16
NONELL, S	I-18, III-17
NOVO, M.	III-14
OLBA, A.	III-11
ORELLANA, G.	III-18, III-19
ORTIZ, M.J.	I-02
PEINADO, C.	I-16
PERAL, J.	I-09
PEREZ, J.C.	I-18
PEREZ-BENITO, E.	III-12
PIEROLA, I.F.	III-08

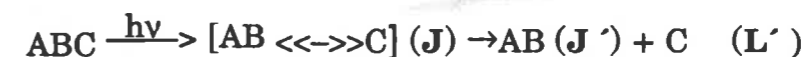
PINEDA, J.	I-13, I-14
PRAT, J.	I-17
PUJOL, M.	I-10
QUINTERO, B.	III-23
RAMIREZ, J.M.	III-20
RAMOS, A.	I-02
RIBO, J.M.	I-18
RIOS, M.C.	III-14
RODENAS, E.	III-12
RODRIGUEZ PRIETO, F.	III-14
RODRIGUEZ, J.B.	III-14
RODRIGUEZ, J.C.	I-07
RONCEL, M.	III-22
ROS, M.P.	III-21
RUIZ, J.	I-03
SAIZ, E.	III-13
SALOM, C.	III-08
SANDEZ, M.I.	III-24
SASTRE, R.	I-11, I-12, I-13, I-14, I-15
SEGOVIA, E.	III-18
SERRA, S.	I-18
SESE, M.M.	I-18
SINISTERRA, J.V.	III-05
SISCART, N.	I-18
SUAREZ, A.	III-24
TALAVERA, E.M.	III-23
TAPIA, M.J.	III-09, III-10
TEJERO, R.	III-05
THOMAS, J.	III-21
TOMAS, F.	III-11
TRILLAS, M.	I-09, I-10
TRULL, F.R.	I-18
TURRO, N.J.	III-19
VALIENTE, M.	III-12
VARELA, A.	III-06
WILKINSON, F.	I-04
WILLSHER, C.J.	I-04
ZABALA, I.	III-11
ZAFRA, A.	I-08

I - 01 **FRAGMENTACION CUASI-MOLECULAR DE INTERMEDIARIOS DE VIDA ULTRA-CORTA**

J.M. Alvarino, Departamento de Quimica Fisica, Facultad de Quimica, Universidad de Salamanca, 37008 Salamanca

La reacción química elemental $Mg+HF \rightarrow MgF+H$ presenta en su superficie de energía potencial un pozo profundo (ca. 26 kcal mol⁻¹ bajo reactivos) correspondiente a la molécula lineal HMgF [1]. La exploración (mecanismo C) o no (mecanismo S) del pozo permite, así, una bifurcación microscópica en esta reacción elemental con interesantes consecuencias [2]. En este lugar nos ocupamos de un efecto relacionado con la fotodisociación de moléculas triatómicas y que, hasta ahora, solo se había mencionado en tal contexto.

La fotodisociación de moléculas triatómicas es representada por



donde J , J' y L' representan los momentos angulares total, rotacional de molécula producto y orbital de productos. Despreciando el momento angular del fotón y otras fuentes no clásicas de momento angular y para moléculas ABC rotacionalmente "frías" (procedentes, p. ej., de una expansión supersónica), puede probarse que la conservación del momento angular implica que k' , el vector velocidad relativa de productos, debe ser perpendicular a J' .

Pues bien, el comportamiento dinámico (trayectorias cuasi-clásicas) de los productos MgF+H de nuestra reacción para el mecanismo C (con "tiempos de vida" del triátomo inferiores a 100 femtosegundos, unos pocos periodos vibracionales) semeja, en dicho sentido, al esperado para la fotodisociación de un triátomo rotacionalmente "frío". Concretamente, la distribución angular $P(k' \cdot J')$ presenta un máximo claro hacia 90° para el mecanismo C, siendo, en cambio, manifiestamente isotrópica para el mecanismo S (paso a productos sin explorar el pozo). Este resultado se explica en base al modelo fotodisociativo clásico con ayuda de otras distribuciones angulares, especialmente la correlación vectorial $P(L' \cdot J')$.

BIBLIOGRAFIA

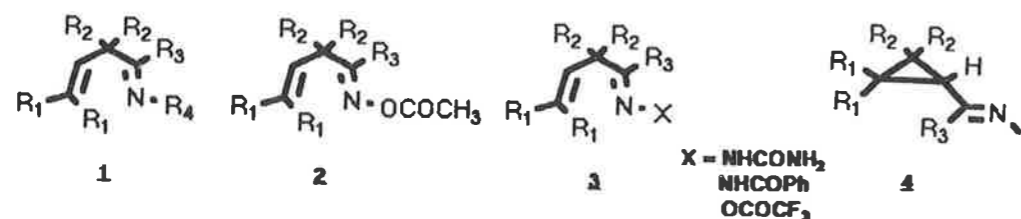
- [1] A. Laganá, M. Dini, E. García, J.M. Alvarino y M. Paniagua. *J. Phys. Chem.* **00**, 000 (1991)
[2] J.M. Alvarino y A. Laganá, *J. Chem. Phys.* **00**, 000 (1991)

I - 02 APLICACION DE LA REACCION DE TRANSPOSICION AZA-DI-II-METANO A LA SINTESIS DE SISTEMAS BICICLICOS [n,1,0].

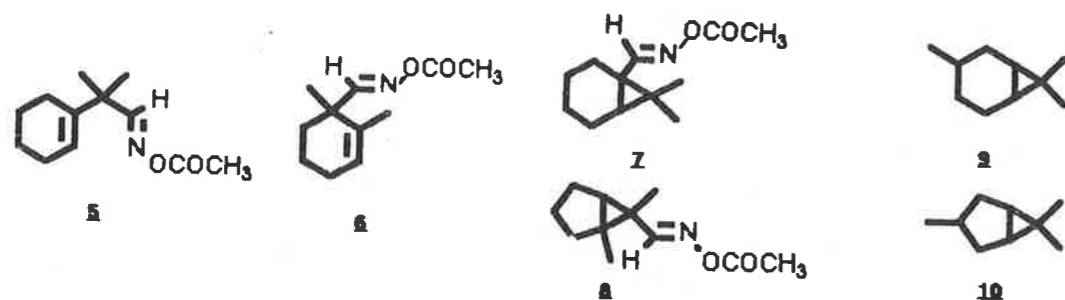
D. Armesto, W. M. Horspool, M. J. Ortiz and A. Ramos.

Departamento de Química Orgánica I, Facultad de Químicas, Universidad Complutense, 28040 Madrid (España).

En los últimos años se ha producido un importante avance dentro de la Fotoquímica Orgánica con el descubrimiento por nuestro grupo de trabajo de la reacción de transposición AZA-DI-II-METANO (ADPM). Esta reacción se ha observado tanto en iminas β,γ -insaturadas **1** como en acetatos de oxima **2** o en otros derivados estables del tipo **3**. Todos ellos conducen por irradiación sensibilizada a los correspondientes derivados ciclopropanicos **4** con buenos rendimientos.



Los resultados obtenidos por nosotros parecen indicar que la reacción de transposición ADPM podría ser tanto o más general que la di- π -metano. En el presente trabajo hemos llevado a cabo el estudio de los acetatos de oxima **5** y **6** en los que el doble enlace carbono-carbono se encuentra en un ciclo. Su irradiación utilizando acetona como sensibilizador ha conducido a los correspondientes sistemas bicíclicos **7** y **8**, de gran interés, ya que pueden considerarse como potenciales precursores de determinados productos naturales de la familia de los terpenoides bicíclicos del tipo **9** y **10**.



References.

- 1.- D. Armesto, F. Langa, J. A. F. Martín, R. Pérez-Ossorio and W. M. Horspool. *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I*, 1987, 743.
- 2.- D. Armesto, W. M. Horspool, F. Langa and A. Ramos. *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I*, 1991, 223.
- 3.- D. Armesto, M. J. Mancheño, M. J. Ortiz and W. M. Horspool. *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I*, 1990, 934.

I - 03 ESTUDIO DE LAS CONSTANTES DE DESACTIVACION DEL ESTADO $C_2(d^3\Pi_u)$ POR CLORURO Y BROMURO DE VINILO.

Purificación Bartolomé, Margarita Martín, Javier Ruiz. Instituto de Química Física Rocasolano. CSIC. Serrano 119. 28006 Madrid.

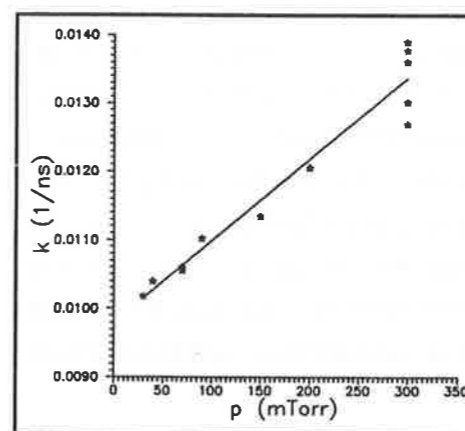
La molécula de C_2 ha sido observada en una gran variedad de fuentes terrestres y astrofísicas. En nuestros laboratorios, se producen diversos estados electrónicos de la molécula C_2 a partir de la disociación multifotónica de cloruro de vinilo (CIV) y de bromuro de vinilo (BrV) con láser de ArF. Como parte de un estudio cinético más amplio, en este trabajo hemos realizado medidas en tiempo real de la vida de varios niveles vibracionales del estado $C_2 d^3\Pi_u$ con el objeto de determinar las constantes de desactivación de dicho estado por la propia molécula madre (en cada caso, cloruro o bromuro de vinilo).

Con presiones que oscilan entre 20 y 300 mTorr de cloruro de vinilo (o bromuro de vinilo), hemos medido las vidas efectivas de estos niveles (transiciones $d^3\Pi_u \rightarrow a^3\Pi_u$), y con un ajuste de tipo Stern-Volmer, hemos obtenido las siguientes constantes de desactivación:

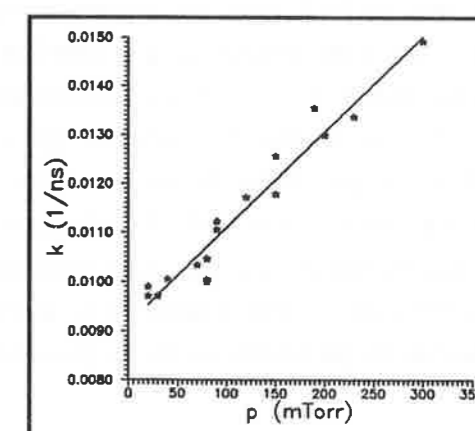
$$k_{CIV} = 3.61 \cdot 10^{-10} \text{ s}^{-1} \text{ cm}^3 \text{ moléc}^{-1}$$

$$k_{BrV} = 5.93 \cdot 10^{-10} \text{ s}^{-1} \text{ cm}^3 \text{ moléc}^{-1}$$

Representación Stern-Volmer de la desactivación de $C_2 d^3\Pi_u$ por M:



M = CIV.

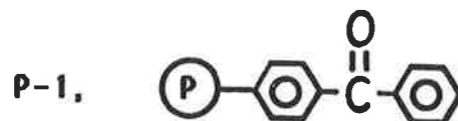


M = BrV.

J.L. Bourdelande, J. Font, Departament de Química (Unitat de Química Orgànica), Universitat Autònoma de Barcelona, Bellaterra, 08193 Barcelona.

F. Wilkinson, C.J. Willsher, Department of Chemistry, University of Technology, Loughborough, Leicestershire, LE11 3TU, UK.

La técnica de "Diffuse Reflectance Laser Flash Photolysis", DRLF, permite obtener a partir de muestras sólidas opacas una información semejante a la que la "Flash Photolysis" clásica proporciona para muestras en solución o transparentes.¹ Así ha sido posible obtener los espectros de absorción y de emisión (y sus cinéticas de desaparición) de los estados excitados de cromóforos anclados a un soporte polimérico insoluble como P-1 (benzofenona anclada a poliestireno cruzado con 2% DVB).²



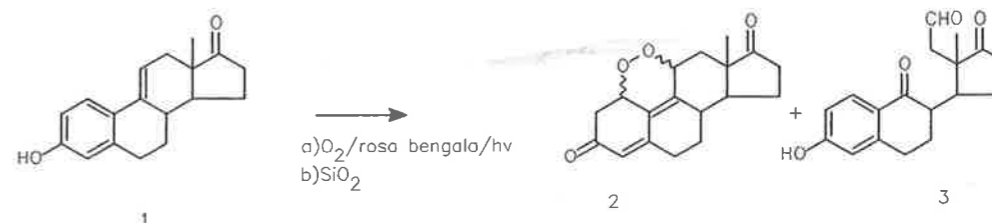
P-1 se ha preparado por benzoylación del 1% de los fenilos del poliestireno. El estado excitado de P-1 tiene un comportamiento fotofísico esencialmente similar al de la benzofenona en solución pero se modifica al cambiar el grado de benzoylación, ya sea aumentándolo (P-5, P-29) o disminuyéndolo (P-0.1, P-0.01); tanto en un caso como en otro se detecta la aparición del radical benzhidrol debida a la abstracción intramolecular de hidrógenos bencílicos por parte de la benzofenona excitada. Dicha abstracción no ocurre en P-1 y ello sugiere que ésta es la única "concentración" a la cual no hay hidrógenos bencílicos asequibles. Este comportamiento nos permite aventurar una hipótesis sobre como transcurre el proceso de funcionalización (benzoylación en este caso) de las partículas sólidas de un polímero como el poliestireno cruzado con 2% de DVB.

BIBLIOGRAFIA

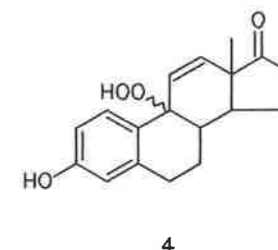
- 1.- F. Wilkinson y C.J. Willsher. Chem. Phys. Lett., **104**, 272 (1984).
- 2.- F. Wilkinson, C.J. Willsher, J.L. Bourdelande, J. Font y J. Greuges. J. Photochem., **38**, 381 (1987).

J. Ferrer, J.L. Bisbal, C. Brosa. Dept. Química Orgànica, C.E.T.S. Institut Químic de Sarrià. Barcelona.

La fotooxigenación sensibilizada de sistemas estirénicos derivados de la estrona está siendo ampliamente estudiada por el equipo¹⁾. En experiencias anteriores, la fotooxigenación de la 9(11)-didehidroestrone **1** condujo a un crudo complejo, del que sólo pudo aislarse el endoperóxido **2** tras numerosas cromatografías²⁾. En la presente comunicación se profundiza en el estudio de esta fotooxigenación, empleando nuevas condiciones experimentales y de control de la reacción. Se consigue de esta manera aislar e identificar **2** y **3**, este último por vez primera.



Por otro lado, se analizan los fotoproductos primarios resultantes de la reacción, detectándose la presencia del endoperóxido **2**, de un hidroperóxido, para el que se propone la estructura **4**, además de otros productos. Se estudia, asimismo, la evolución de los mismos para determinar el precursor del c-secoaldehído **3**.



BIBLIOGRAFIA

- 1) (a) Lupón P., Grau F., Bonet J.J., *Helv. Chim. Acta*, **1984**, *67*(1), 332; (b) "Dye-sensitized photo-oxygenation of 3-methoxy-8,9-didehydroestrone and 3-methoxy-6,7-didehydroestrone. Conformational effect on their reactivities toward singlet oxygen", Brosa C., Planas A., Malet C. XII IUPAC Symposium on Photochemistry, Bolonia, Julio 1988. (c) Planas A., Lupón P., Cascalló M., Bonet J.J., *Helv. Chim. Acta*, **1989**, *72*, 715. (d) Planas A., Sala N., Bonet J.J., *Helv. Chim. Acta*, **1989**, *72*, 725.
- (2) Lupón P., Gómez J., Bonet J.J., *Angew. Chem.*, **1983**, *95*, 757.

A.Zafra*, A.Milis*, J.Garcia* y X.Domènech** E.U.E.T.I.T. Departament d'Enginyeria Química. U.P.C.
08222 Terrassa.+ Departament de Química. Universitat Autònoma de
Barcelona, 08193 Bellaterra

En este trabajo se ha estudiado la cinética de oxidación fotocatalítica de NO_2^- a NO_3^- sobre TiO_2 en polvo a distintas condiciones experimentales (masa de catalizador, pH, temperatura, concentración inicial de NO_2^- , tiempo de irradiación, etc...). Este proceso tiene lugar gracias a las propiedades semiconductoras del TiO_2 , el cual, bajo iluminación, es capaz de generar pares electrón-hueco suficientemente reactivos como para provocar reacciones redox en disolución (1,2). En el presente caso, son los huecos fotogenerados en la banda de valencia los que oxidan el NO_2^- a NO_3^- , mientras que los electrones de la banda de conducción reducen, simultáneamente, el oxígeno presente en la disolución.

A partir de los datos experimentales obtenidos se ha deducido que la cinética de fotooxidación del NO_2^- se ajusta a una ecuación del tipo Langmuir-Hinshelwood.

Así, a $25^\circ C$ la constante de velocidad obtenida, k , para la fotooxidación del NO_2^- es de $1,07 \cdot 10^{-3}$, mientras que el coeficiente de adsorción, K , es $70,8 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1}$.

BIBLIOGRAFIA

- 1- J. Muñoz, X. Domènech, J. Appl. Electrochem, 20, 518 (1990)
- 2- J. Peral, J. Muñoz, X. Domènech, J. Photochem. Photobiol., 55, 251 (1990).

M.Trillas, R.Barber, J.Muñoz, J.Peral, X.Domènech.
Departament de Química. Universitat Autònoma de
Barcelona. 08197 Bellaterra.

En este trabajo se ha estudiado la eliminación fotocatalítica del Cr(VI) en disolución acuosa. Se ha trabajado en un sistema de flujo continuo usando CdS como catalizador, soportado sobre perlas de vidrio. Bajo iluminación, el Cr(VI) es reducido a Cr(III) por los electrones fotogenerados en el semiconductor, mientras que el agua es simultáneamente oxidada por los agujeros a oxígeno (1,2). Se ha investigado la cinética de fotoreducción del Cr(VI) a diferentes pH, concentraciones iniciales de electrolito y temperaturas. También se ha estudiado la estabilidad del CdS en experiencias a tiempos largos y la aplicación del método a una muestra real.

Se ha observado como pasando disoluciones diluidas de Cr(VI) en un amplio margen de pH (5-10), se obtiene en todos los casos un 100% de eliminación, influyendo el pH en la adsorción de la especie aniónica de Cr(VI) sobre el catalizador. En el sistema considerado, el Cr(VI) es transformado continuamente a medida que fluye a través del fotoreactor (3). En estas condiciones se ha obtenido una constante de velocidad aparente de 0.60 min^{-1} ($25^\circ C$) y una energía de activación de $19.3 \text{ KJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

BIBLIOGRAFIA

- 1- X. Domènech, J. Muñoz, J. Chem. Res., 106-107 (1987).
ibid, J. Chem. Technol. Biotechnol., 47, 101-107 (1990).
- 2- J. Muñoz, X. Domènech, J. Appl. Electrochem., 20, 518-521 (1990).
- 3- H. Scott., "Elements of reaction engineering", Prentice-Hall, New Jersey (1986).

FOTODEGRADACION DEL COMPLEJO CISPLATIN EN DISOLUCION ACUOSA

Montserrat Pujol*, Victòria Girona*, Maria Trillas+, Xavier Domènech*.

* Unitat de Fisicoquímica, Facultat de Farmàcia. Universitat de Barcelona.

+ Departament de Química. Universitat Autònoma de Barcelona. 08193 Bellaterra.

El CIS-Diamindicloro platino (II) (cisplatino) es un conocido agente anticancerígeno para el tratamiento de diferentes tumores. Se ha observado algún efecto tóxico en su administración debido probablemente a una degradación con el tiempo (1). Esta disminución de su actividad es debida al intercambio de un ligando cloruro por una molécula de agua (2,3,4).



En este trabajo se ha estudiado la fotodegradación del complejo en la oscuridad y bajo la influencia de la luz ultravioleta, llevando a cabo un detallado estudio cinético a diferentes condiciones experimentales.

Los resultados obtenidos obedecen a una cinética del tipo:

$$\frac{-d[\text{I}]}{dt} = K_1[\text{I}] - K_2[\text{II}][\text{Cl}^-]$$

siendo $K_1 = 0.0058 \text{ min}^{-1}$ a 40°C y en la oscuridad. Bajo iluminación con una lámpara de Xenon de 250 W de potencia, se observa un aumento significativo de esta constante la cual aumenta con la intensidad de luz. Por otro lado, bajo iluminación con una intensa luz U.V. emitida por una lámpara de Hg de alta presión, se observa la aparición de un precipitado negro que corresponde a la formación del óxido de Pt(II).

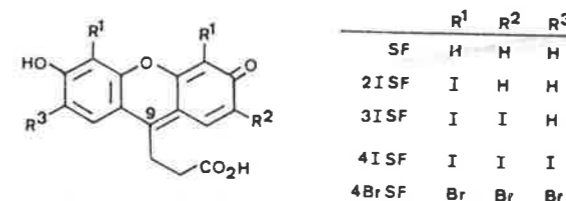
BIBLIOGRAFIA

- 1- P.J.Lloehrer and L.H.Einhorn, *Ann.Intern.Med.*, 100, 704(1984).
- 2- R.F.Green, D.C.Chatterji, P.K.Hiranaka and J.F.Galleli, *Ann.J.Hosp.Pharm.*, 36, 38(1979).
- 3- J.B.Vermarken, W.J.F. Van Der Vijgh, I.Klein, H.E.Gall, T.A.Splinter, A.A.M.Hart and H.M.Pinedo, *Therap.Drug.Monitor.*, 8, 264(1986).
- 4- Y.W.Cheung, J.C.Cradock, B.Rao and K.P.Flora, *Ann.J.Pharm.*, 44, 124(1987).

I - 11 FLUORESCENCIA Y FOTOGENERACION DE OXIGENO SINGLETE DE NUEVOS COLORANTES DERIVADOS DE SUCCINILFLUORESCEINA, EN FORMA LIBRE O ANCLADOS A UN POLIMERO

F. Amat-Guerri^a, M.E. Martín^a, J.M. Botija^b y R. Sastre^b. *Institutos de Química Orgánica^a y de Ciencia y Tecnología de Polímeros^b, CSIC, Juan de la Cierva, 3, 28006-Madrid.*

En nuestros laboratorios se han desarrollado nuevos fotosensibilizadores de oxígeno singlete obtenidos por unión éster de los colorantes xanténicos Rosa de Bengala y Eosina a matrices de poliestirenos lineales. Los productos resultantes poseen eficiencias similares a las de los colorantes libres, son más fotoestables y, además, son solubles en algunos medios orgánicos.¹ Buscando uniones colorante-polímero más flexibles, así como incrementar los relativamente bajos rendimientos de la esterificación, en trabajos anteriores hemos estudiado una serie de nuevos colorantes obtenidos por bromación o yodación de la molécula de succinilfluoresceína, SF,² cuya estructura posee el mismo cromóforo que fluoresceína, pero con un grupo alifático en su posición 9, en vez del resto 2'-benzoato.³



En el presente trabajo se han determinado los rendimientos cuánticos relativos de fluorescencia, Φ_f , y de producción de oxígeno singlete, $\Phi^1\text{O}_2$, de dichos derivados halogenados, de sus ésteres metílicos y bencílicos, y de algunos productos poliméricos resultantes de la unión covalente colorante-poliestireno lineal, a concentraciones 10^{-6} - 10^{-5} M, en dimetilformamida, donde los colorantes se encuentran ionizados. Los resultados indican que en los colorantes libres y en sus ésteres Φ_f disminuye (entre 0.71 y 0.50) y $\Phi^1\text{O}_2$ aumenta (entre 0.14 y 0.44) al aumentar el grado de halogenación o el peso atómico del halógeno (efecto del "átomo pesado") y la suma de ambos rendimientos ronda la unidad, mostrando la baja contribución de la conversión interna a la desactivación molecular. Los ésteres tienen valores de Φ_f parecidos a los de los respectivos compuestos sin esterificar, indicando que la sustitución en la cadena alifática influye poco sobre la emisión. Los valores de Φ_f de los colorantes poliméricos son menores que los de los respectivos colorantes libres, debido a que la cadena polimérica impone altas concentraciones locales de los restos de colorante, que dan lugar a la formación de microagregados menos fluorescentes.

El derivado tetrayodado 4ISF y su éster metílico mostraron el mayor valor de $\Phi^1\text{O}_2$ (0.44), parecido al del conocido fotosensibilizador Eritrosina (0.54), con el mismo cromóforo. La microagregación hace que los colorantes poliméricos también presenten valores de $\Phi^1\text{O}_2$ menores que los de los respectivos colorantes libres. Sin embargo, tanto éstos como aquellos pueden considerarse buenos fotosensibilizadores de oxígeno singlete.

- 1) R. Martínez-Utrilla, J.M. Botija y R. Sastre, *Polym. Bull.*, 12, 119 (1984).
- 2) R. Martínez-Utrilla, M.E. Martín, F. Amat-Guerri, R. Sastre y J.M. Botija, *Dyes Pigm.*, 10, 47 (1988).
- 3) F. Amat-Guerri, M.E. Martín, R. Martínez-Utrilla y C. Pascual, *J. Chem. Res.*, (S) 184, (M) 1447 (1988).

I - 12 COMPORTAMIENTO FOTOQUIMICO DE 4-ISOPROPIL-4'-DIMETILAMINOBENZOFENONA EN DISOLUCION DE TETRACLORURO DE CARBONO

P. Bosch, J.L. Mateo, R. Sastre y F. Catalina
Instituto de Ciencia y Tecnología de Polímeros
Juan de la Cierva 3, 28006 MADRID

Se ha estudiado el anómalo comportamiento fotoquímico de la 4-isopropil-4'-dimetilaminobenzofenona (1) en disolución de tetracloruro de carbono, en relación con el que tiene dicho compuesto en otros disolventes^{1,2}.

Este comportamiento se debe a la formación de un complejo de transferencia de carga entre el estado excitado de (1) y el Cl_4C . Este sistema inicia la polimerización de metacrilato de metilo, dando lugar a velocidades de polimerización apreciablemente más altas que las obtenidas con (1) en otros disolventes. Los productos principales de fotólisis, HCl y C_2Cl_6 , así como el análisis elemental de los polímeros obtenidos, evidencian la formación del complejo de transferencia de carga y la naturaleza de los radicales iniciadores de la polimerización (CCl_3 y Cl). Los rendimientos cuánticos de desaparición de (1) bajo irradiación a 365 nm varían de 1 a 2,5.

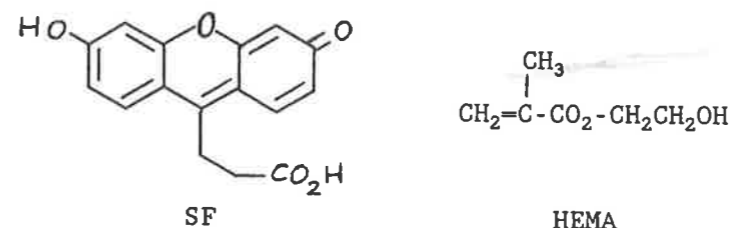
BIBLIOGRAFIA

- 1.- J.L. Mateo, J.A. Manzarbeitia, R. Sastre, J. Photochem. Photobiol., A Chem., 40, 169 (1987).
- 2.- J.L. Mateo, P. Bosch, F. Catalina, R. Sastre, J. Polym. Sci., A Chem., 28, 1445 (1990).

I - 13 SUCCINILFLUORESCEINA COMO FOTOINICIADOR DE POLIMERIZACION CON LUZ VISIBLE: ESTUDIO FOTOCALORIMETRICO

J. Pineda^a, F. Amat-Guerri^b y R. Sastre^a. *Institutos de Ciencia y Tecnología de Polímeros^a y de Química Orgánica^b, CSIC, Juan de la Cierva, 3, 28006-Madrid.*

La mayoría de los sistemas fotopolimerizables actualmente en uso están basados en fotoiniciadores sensibles a la luz UV. Son muy pocos los sistemas descritos capaces de fotoiniciar la polimerización con luz visible, pese a que éstos permiten usar fuentes de luz más baratas y seguras, incluidos los láseres comerciales de emisión en el visible, y a que, además, ampliarían sus posibilidades de aplicación en la fotofabricación de imágenes bi- y tridimensionales. En el presente trabajo se describen los resultados obtenidos usando un colorante de la familia de las fluoresceínas, la succinilfluoresceína (SF), como fotoiniciador de la polimerización en bloque de metacrilato de hidroxietilo (HEMA), un monómero polar en el que SF es muy soluble.



El estudio de la polimerización, realizado por fotocalorimetría, demuestra que la formación del polímero tiene lugar bajo irradiación, tanto en presencia como en ausencia de oxígeno. La adición al medio de una amina terciaria (N,N'-dimetilanilina) como co-iniciador produce un considerable aumento de la velocidad de polimerización, que depende de la raíz cuadrada de la intensidad de irradiación, de acuerdo con el comportamiento esperado para un proceso clásico de polimerización fotoiniciado. La velocidad de polimerización crece inicialmente de modo proporcional a la concentración de SF, hasta alcanzar un valor máximo para $[\text{SF}] = 4 \times 10^{-3} \text{M}$, a partir del cual la velocidad disminuye drásticamente. Este comportamiento, aparentemente anómalo, se debe a la absorción diferencial de la luz, en un medio no agitado, por las capas superficiales, al aumentar la densidad óptica de la película. La velocidad de polimerización también depende de la concentración de amina, alcanzando un valor máximo, que se mantiene (en ausencia de oxígeno) o disminuye (en su presencia) al aumentar la concentración de amina.

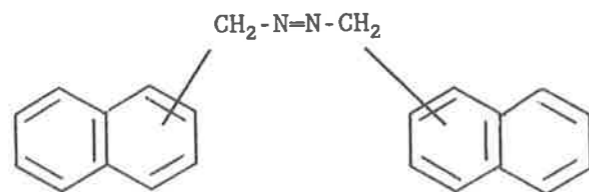
El análisis de la evolución del espectro de SF durante las irradiaciones, así como los resultados de experiencias con otros monómeros, parecen indicar que el monómero HEMA participa directamente en el mecanismo de iniciación del sistema SF/HEMA, mientras que en presencia de amina terciaria tienen lugar procesos de transferencia electrón-protón con dicha amina que conduce a la formación de amino radicales iniciadores de la polimerización.

I - 14 EVALUACION DE AZONAFTILMETANOS COMO FOTOINICIADORES DE POLIMERIZACION: RENDIMIENTOS CUANTICOS DE FOTOFRAGMENTACION Y DE FOTOPOLIMERIZACION

R. Sastre^a, J. Dabrio^a, J. Pineda^a y F. Amat-Guerri^b. *Institutos de Ciencia y Tecnología de Polímeros^a y de Química Orgánica^b, C.S.I.C., Juan de la Cierva, 3, 28006-Madrid.*

Las sensibles técnicas analíticas basadas en la fluorescencia y en la fosforescencia se pueden aplicar directamente al estudio de biopolímeros y de polímeros naturales y sintéticos sólo cuando estos sistemas son intrínsecamente luminiscentes. Cuando no lo son, se recurre a incluir moléculas más pequeñas, fuertemente luminiscentes, capaces de dar información sobre el medio en el que se encuentran. En este caso, la principal dificultad reside en que hay pocos métodos disponibles para incorporar luminóforos a macromoléculas, sin que se alteren la estructura y las características de éstas.

Buscando nuevos compuestos luminóforos, así como nuevos métodos para su anclaje a polímeros y macromoléculas, hemos sintetizado dos nuevos azoderivados isómeros, azo(1-naftil)metano y azo(2-naftil)metano, en los que la presencia del grupo azo garantiza la formación controlada, por vía térmica o fotoquímica, de los correspondientes radicales libres 1- y 2-naftilmetilo, capaces de iniciar una polimerización, o de anclarse covalentemente a una macromolécula. Tanto en un caso como en otro, se dispondrá así de polímeros con grupos naftilmetilos, como terminales de cadenas o como sustituyentes laterales en las mismas, respectivamente.

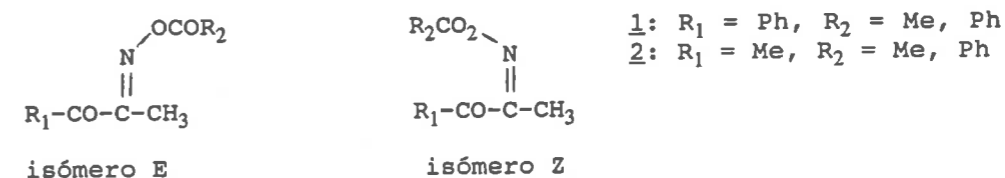


En primer lugar hemos estudiado la capacidad de ambos productos para fotoiniciar polimerizaciones. Tomando como referencia un azocompuesto clásico, el azo-bis-isobutironitrilo (AIBN), se han determinado por fotocalorimetría las velocidades y los rendimientos cuánticos de polimerización, Φ_m , de acrilato de laurilo, irradiando con luz de 365 nm. Aunque el isómero 1-naftilo tiene un valor de Φ_m de 116, apreciablemente inferior al obtenido con AIBN ($\Phi_m=5500$), los polímeros obtenidos presentan la buscada agrupación naftalénica como grupo terminal. El estudio de los resultados de la fotólisis de cada isómero, en acetato de etilo como disolvente, indica que los grupos naftilmetilos actúan como *quenchers* internos del grupo azo. En el momento presente se está estudiando el comportamiento térmico de los dos productos, con vistas a conocer sus posibilidades reales en la obtención de macromoléculas marcadas con estos cromóforos. Su disponibilidad permitirá aplicar la fluorescencia y la fosforescencia al estudio de cuestiones tales como la migración de energía en polímeros, la movilidad y la difusión de macromoléculas, la medida de temperaturas de transición y de interacciones inter- e intramoleculares, etc.

I - 15 α -CETOACILOXIMAS COMO FOTOINICIADORES DE POLIMERIZACION. FOTOISOMERIZACION Y FOTOLISIS

R. Mallavia^a, F. Amat-Guerri^a y R. Sastre^b. *Institutos de Química Orgánica^a y de Ciencia y Tecnología de Polímeros^b, CSIC, Juan de la Cierva, 3, 28006-Madrid.*

El espectacular crecimiento de las aplicaciones de las fotopolimerizaciones¹ está impulsando la búsqueda y el desarrollo de fotoiniciadores más eficaces y para usos cada vez más específicos. Las (*E*)- α -cetoaciloximas absorben en la zona UV del espectro, son térmicamente estables en disolventes no próticos, y por fotofragmentación forman radicales con gran eficacia,² por lo que ya se han ensayado como fotoiniciadores.^{1,3,4} Sin embargo, existen dudas sobre el verdadero mecanismo de su fotólisis y sobre la influencia de la estructura molecular en su comportamiento fotoquímico. En el presente trabajo se ha estudiado la contribución de cada uno de los isómeros, *E* y *Z*, al proceso de fotólisis, así como la importancia de la fotoisomerización en su actuación como fotoiniciadores. Para ello se han sintetizado dos tipos de (*E*)- α -cetoaciloximas, **1** y **2**, que difieren en el sustituyente en el grupo carbonilo (fenilo o metilo), y se han irradiado en la "cola" de la banda 0-0 de cada producto, en disolución en acetonitrilo o en ciclohexano. Las irradiaciones se han seguido por HPLC y por espectroscopía UV. De las mezclas irradiadas se han aislado, en algunos casos, los correspondientes isómeros *Z*.



Los productos encontrados en dichas mezclas, excepto las correspondientes α -cetoaciloximas, se pueden interpretar como derivados de los radicales $R_1\dot{C}O$ y $R_2\dot{C}O$. La fotoisomerización *E*->*Z* es siempre una reacción minoritaria frente a la de formación de productos de descomposición; para el caso del isómero (*E*)-**1** ($R_2 = Ph$) los rendimientos cuánticos relativos difieren en un orden de magnitud: p ej., a bajas conversiones, $\Phi_{form.Z} = 0.25$, $\Phi_{desc.E} = 4$ (máxima conversión en el isómero (*Z*)-**1** = 15 %). Los rendimientos cuánticos de descomposición de los isómeros *E* dependen de la concentración inicial, son sensiblemente superiores a los de descomposición de los *Z*, y son mayores que la unidad, como corresponde a reacciones radicalares en cadena. Los resultados obtenidos indican que estos productos, en especial en forma de isómeros *E*, son buenos generadores de radicales bajo irradiación, la principal característica que debe tener un buen fotoiniciador de polimerización.

1) N.S. Allen, Editor, "Polymerization and Photoimaging Science and Technology", Elsevier Appl. Sc., Londres, 1989. 2) P. Baas y H. Cerfontain, *J.C.S. Perkin II*, 1653 (1979). 3) G.A. Delzenne, U. Laridon y H. Peeters, *Eur. Polym. J.*, **6**, 933 (1970). 4) S.I. Hong, T. Kurosaki y M. Okawara, *J. Polym. Sci.*, **12** 2553 (1974).

I-16 **NUEVOS FOTOINICIADORES DE POLIMERIZACION DERIVADOS DE LA BENZOFENONA PARA APLICACIONES ESPECIFICAS**

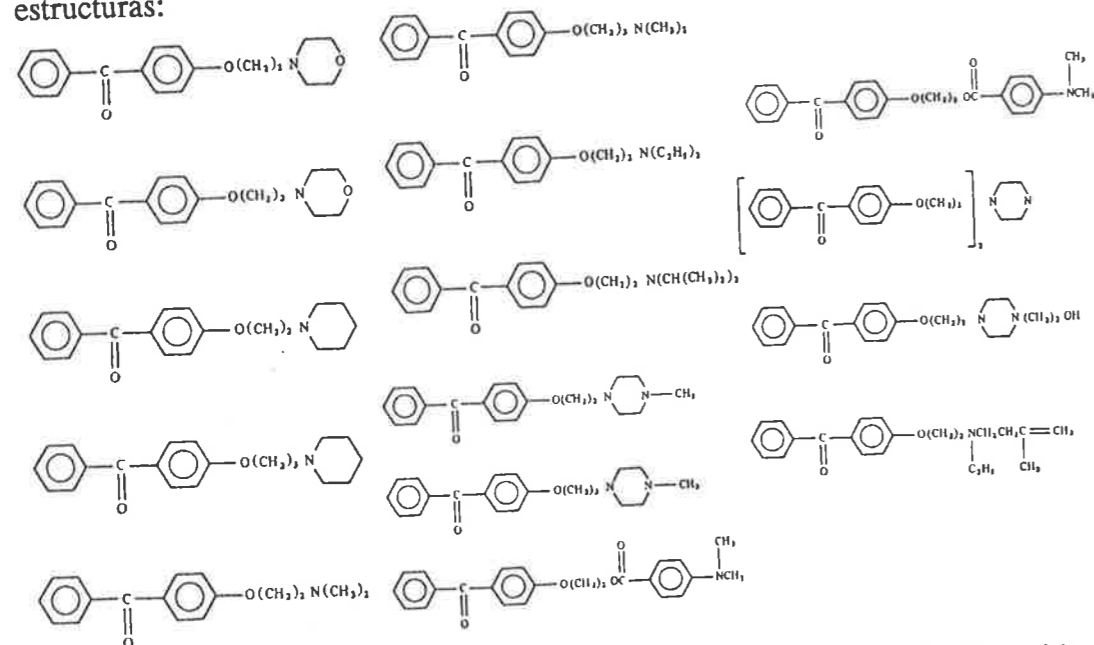
F.Catalina, C.Peinado

Instituto de Ciencia y Tecnología de Polímeros, C.S.I.C.
Juan de la Cierva 3, 28006- Madrid, Spain.

N.S.Allen

Dept. of Chemistry, John Dalton Faculty, Manchester Polytechnic,
Chester Street, Manchester M1 5GD, U.K.

Dentro de la fotoquímica de polímeros, el desarrollo de nuevos fotoiniciadores de polimerización para su utilización en aplicaciones específicas continua siendo una de las más importantes áreas dentro del panorama industrial. Entre los problemas más importantes que presentan los fotoiniciadores comerciales están su poca solubilidad y la migración en el material fotocurado. Así la posibilidad de que los componentes de una formulación puedan ser extraídos por el contacto con alimentos excluye la utilización del fotocurado UV en los materiales de embalaje. Una solución a este problema es el diseño de fotoiniciadores que incluyan en su molécula las aminas terciarias, verdaderos iniciadores en el caso de las benzofenonas. En esta dirección se han preparado y estudiado las siguientes estructuras:



Se han determinado, de todas estas estructuras, las características de absorción y emisión así como los tiempos de vida de triplete por decaimiento de la fosforescencia a 77K. Se ha valorado también, la capacidad fotoiniciadora de todos los nuevos fotoiniciadores, con varias resinas comerciales.

BIBLIOGRAFIA

N.S.Allen, E.Lam, E.M.Howells, F.Catalina, C.Peinado,
Eur.Polym.J., 26,1345, 1990.

I - 17 **FOTODegradación DEL CISPLATINO EN SUERO FISIOLÓGICO EN DIFERENTES CONTENEDORES**

J. Prat*, M. Muñoz*, V. Girona*, J. de Bolós*, S. Durán°

*Unitat de Físico-Química, Facultat de Farmacia, Universitat de Barcelona.

°Hospital del Valle de Hebrón de Barcelona..

El cis-diaminocloro platino (cisplatino) es un potente agente anti-neoplásico para diversos tipos de tumores. Su estructura cis es un factor importante para su actividad antitumoral. (1, 2).

En este trabajo se estudia la estabilidad de una muestra de cisplatino (166.6µg/ml en suero fisiológico) en presencia o ausencia de luz (3, 4) a la misma temperatura. Se compara, también, el posible efecto del envase (vidrio y PVC).

Se utiliza la cromatografía líquida de alta resolución como método de valoración (5).

En base a los resultados obtenidos se puede afirmar que:

-A temperatura ambiente las muestras de cisplatino protegidas de la luz no presentan alteración después de 13 días de estudio.

-En presencia de luz ambiental (luz solar y de fluorescente) se observa después de 13 días una degradación superior al 80% en todas las muestras estudiadas.

-El tipo de envase (vidrio y PVC) no presenta un efecto significativo en la degradación del cisplatino.

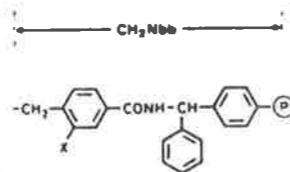
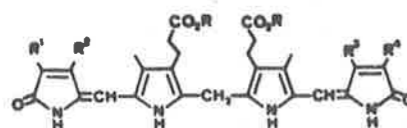
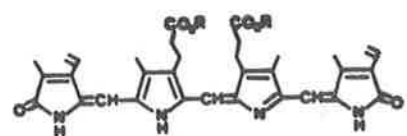
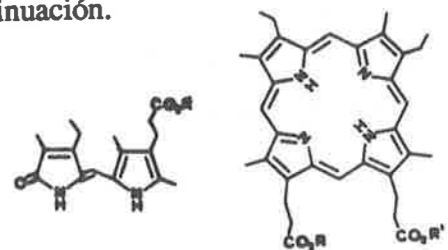
BIBLIOGRAFIA

- 1- P. F. D'Arcy, "Reactions and interactions in handling anticancer drugs" Drug Intelligence and Clinical Pharmacy., 17, 532 (1983)
- 2- Heinrich Koch, "Cis-platinum: unique anticancer drug" Pharmacy International, 25 (1980).
- 3- A. Atilla Hincal and al., "Cis-Platin stability in aqueous parenteral vehicles", Journal of the Parenteral Drug Association, 33, 107 (1979).
- 4- R. F. Greene et al., "Stability of cisplatin in aqueous solution" American Journal of Hospital Pharmacy, 36, 38 (1979).
- 5- Y-W Cheung et al., "Stability of cisplatin, iproplatin, carboplatin, and tetraplatin in commonly used intravenous solutions", American Journal of Hospital Pharmacy, 44, 124 (1987).

PREPARACION, CARACTERIZACION, FOTOFISICA Y FOTOQUIMICA DE FASES POLIMERICAS QUE CONTIENEN CROMOFOROS PIRROLICOS UNIDOS COVALENTEMENTE

P. Castán, L. Eixarch, M. Feliz, M. Fontich, P. Fors, E. Giralt J.C. Pérez, J.M. Ribó, S. Serra, M.L. Sesé, N. Siscart, **F.R. Trull**, Departament de Química Orgànica, Facultat de Química, Universitat de Barcelona, Martí i Franquès 1, E-08028 Barcelona
 S. Nonell, CETS Institut Químic de Sarrià, E-08017 Barcelona
 S.E. Braslavsky, D.O. Mártire, Max-Planck Institut für Strahlenchemie, Stiftstrasse 34-36, D-4330 Mülheim a. d. Ruhr, Germany.

En los últimos siete años, este grupo ha sintetizado la serie de pigmentos pirrólicos lineales, porfirinas y metaloporfirinas unidas a poliestirenos insolubles, polietilenglicoles y modelos monoméricos de los primeros que se muestra a continuación.



R	R'	P
CH ₃	CH ₃	
CH ₂ Nbb (X=H)	CH ₂ Nbb (X=H)	H
CH ₂ Nbb (X=NO ₂)	H	H
o H	CH ₂ Nbb (X=NO ₂)	
CH ₂ Nbb (X=NO ₂)	CH ₃	H
o CH ₃	CH ₂ Nbb (X=NO ₂)	
CH ₂ Nbb (X=NO ₂)	CH ₂ Nbb (X=NO ₂)	H
CH ₂ Nbb (X=H)	CH ₂ Nbb (X=H)	PS
CH ₂ Nbb (X=NO ₂)	CH ₂ Nbb (X=NO ₂)	PS

PS = Poliestireno-17-glicidilbenzeno

Los productos han sido caracterizados espectroscópicamente (¹³C-NMR en fase gel, IR, UV-Vis, fluorescencia) y evaluada su capacidad como fotosensibilizadores de ¹O₂, así como las propiedades fotofísicas de los estados excitados de los modelos monoméricos. La influencia en estas propiedades de procesos de desactivación como transferencia electrónica al grupo nitro, y de energía en modelos donde los cromóforos se encuentran parcialmente dimerizados ha sido también evaluada.

III-01 DETECCIÓN DE DINAMICA MACROMOLECULAR UTILIZANDO DESPOLARIZACION DE FLUORESCENCIA EN EL NANOSEGUNDO.

A.U. Acuña, F. Amat, M.B. Bescos, J. González, M.P. Lillo y C.R. Mateo. Instituto de Química Física, C.S.I.C., Madrid

Los coeficientes de difusión rotacional (H₂O, 25°C) de proteínas solubles, con masas relativas menores de ≈200.000 D aparecen en el intervalo de 10⁷ - 10⁸ s⁻¹, lo que trae como consecuencia que los movimientos globales de rotación browniana ocurran en la zona del ns. Esto hace posible detectar dichos movimientos a partir de la despolarización de fluorescencia resuelta temporalmente, utilizando fluoróforos covalentemente unidos a la macromolécula. Combinando los métodos de fotoselección con argumentos hidrodinámicos es posible obtener información sobre el tamaño, forma y grado de flexibilidad de proteínas en disolución en condiciones fisiológicas. Cuando la observación de la despolarización de fluorescencia se lleva a cabo en membranas lipídicas, la movilidad del cromóforo en el ns permite caracterizar la fricción y el grado de orden de su microentorno.

En este trabajo se presentan ejemplos de estudios en curso en nuestro laboratorio en los que se utiliza esta técnica para investigar:

- flexibilidad de proteínas solubles en función de la concentración de Ca²⁺.
- propiedades hidrodinámicas de proteínas intrínsecas de membrana solubilizadas.
- comportamiento hidrodinámico de sondas fluorescentes de bicapas en un medio friccionalmente isotrópico.

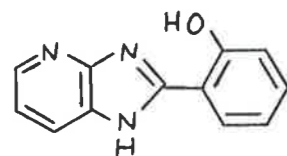
Para llevar a cabo alguno de los experimentos citados ha sido necesario diseñar y sintetizar nuevas sondas fluorescentes con propiedades fotofísicas (espectro de emisión, rendimiento cuántico, vida media y polarización lineal de fluorescencia) adecuados al fenómeno que se pretendía caracterizar.

Trabajo financiado con los Proyectos CICYT PM 880022 y CSIC 653/070.

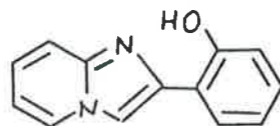
III - 02 ESTRUCTURA DEL FOTOTAUTÓMERO EN LA TRANSFERENCIA PROTONICA INTRAMOLECULAR EN ESTADOS EXCITADOS ELECTRONICAMENTE

A.U. Acuña^a, A. Douhal^a y F. Amat-Guerri^b. *Institutos de Química-Física Rocasolano^a y de Química Orgánica^b, CSIC, Madrid.*

En la reacción de transferencia protónica intramolecular (TPI) inducida electrónicamente se genera un estado fototautomérico excitado con una vida media del orden del ps-ns. Esto dificulta la utilización de métodos espectroscópicos directos en la determinación de su estructura, aunque en el caso del 2-(2'-tiofenil)benzoxazol¹ se ha podido asignar una forma quinonoide al fototautómero, mediante experimentos de fotólisis de destello con detección IR. En el trabajo que aquí se describe se intenta utilizar métodos indirectos para realizar dicha asignación. Con este propósito se ha estudiado el comportamiento espectroscópico de las moléculas 2-(2'-hidroxifenil)imidazo[4,5b]-piridina (I) y 2-(2'-hidroxifenil)imidazo[1,2a]piridina (II):



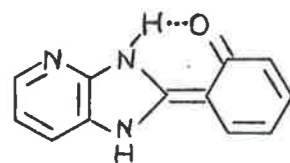
I



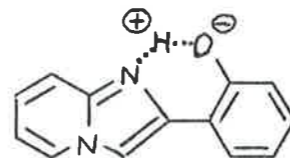
II

En ambos casos se identificó la reacción de TPI en el estado S_1 y se detectó la fluorescencia originada en el fototautómero, que mostró propiedades considerablemente diferentes en las dos moléculas, destacando el solvatocromismo del fototautómero de II.

A partir de los parámetros fotofísicos de S_1' y de argumentos derivados de la estructura electrónica del estado S_0 , se propone un fototautómero con estructura quinonoide para I y zwitteriónica para II:



S_1' (I)



S_1' (II)

1) T. Elsaesser y W. Kaiser, *Chem. Phys. Lett.*, **128**, 231 (1986).

Trabajo financiado con cargo al Proyecto CSIC 653/070.

III - 03 URANYL EXCHANGE IN ZEOLITES

M E D G Azenha, H D Burrows, S J Formosinho, M G M Miguel

Departamento de Química, Universidade de Coimbra, 3049 Coimbra, Portugal.

Ion exchange in zeolites and clays can be used to obtain active catalysts for different kind of reactions (1,2,3,4).

Uranyl ion (UO_2^{2+}) is an attractive specie to study because of its absorption and emission spectral properties. Further the excited state is powerful oxidant of a variety inorganic and organic compounds such as alcohols (5,6).

Uranyl exchange into zeolites provides a promising field to photocatalytic systems (3,4).

In this work, we present the study of uranyl exchange in high-silica zeolites (ZSM-20, Y). These have high thermal, hydrothermal and acidic stabilities and for hand pores sizes accessible to uranyl ion.

Calcined zeolites were pretreated with acid (pH=1.9) with magnetic stirring, and were characterized by X-ray diffraction and scanning microscopy before and after ion exchange and with and without acid treatment.

Raman, IR and diffusion reflectance UV / visible spectra of all samples were measured. Also presented are excitation and luminescence studies in stationary and dynamic states, to characterize incorporated species. The results are compared with parallel studies into aluminas and indications are given on the nature of coordination.

1. T. Arakawa, T. Takata, G. Y. Adachi, J. Shiokawa, *J. Lumin.*, 1979, **20**, 325-327.

2. S. L. Suib, R. P. Zenger, G. D. Stucky, R. M. Emberson, R. G. Debrunner, L. E. Iton, *Inorg. Chem.*, 1980, **19**, 1856-1862.

3. S. L. Suib, A. Kostapapas, D. Paras, *J. Am. Chem. Soc.*, 1984, **106**, 1614-1620.

4. S. L. Suib, J. F. Tanguay, M. L. Occelli, *J. Am. Chem. Soc.*, 1986, **108**, 6972-6977.

5. R. Matsushima, *J. Am. Chem. Soc.*, 1972, **94**, 6010.

6. H. D. Burrows, S. J. Formosinho, *J. Chem. Ed.*, 1978, **55**, 125.

7. M. E. D. G. Azenha, H. D. Burrows, S. J. Formosinho, M. G. M. Miguel, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.1*, 1989, **85** (8), 2625-2634.

III-04 PROPIEDADES ACIDO-BASE DE BETACARBOLINAS EN SUS ESTADOS EXCITADOS.

M. Balón, J. Hidalgo, M.A. Muñoz, P. Guardado y M.C. Carmona. Departamento de Química Física, Facultad de Farmacia, Universidad de Sevilla, 41012 Sevilla, España.

En los últimos años los estudios sobre la influencia del pH en los espectros electrónicos de absorción y fluorescencia de los betacarbolinas han recibido una atención destacada, debido principalmente al interés bioquímico y farmacológica que presentan algunos de estos compuestos¹⁻³. Recientemente, hemos llevado a cabo varios estudios sobre las características fluorescentes y las propiedades ácido-base de betacarbolinas en medios de acidez y basicidad fuera de la zona de pH, en la que se manifestaron los débiles propiedades ácidos y básicos del anillo indólico de los betacarbolinos^{4,5}.

Como continuación de estos estudios y en el contexto de nuestro programa de investigación sobre la reactividad de las betacarbolinas, hemos realizado estudio sistemático de la influencia que ejercen la aromaticidad y la presencia de sustituyentes en las propiedades ácido-base de las betacarbolinas en sus estados excitados.

BIBLIOGRAFIA

- 1.- R. Sakurovs, K.P. Ghiggino, J. Photochem, 18, 1 (1982)
- 2.- O.S. Wolfbeis, E. Furlinger, R. Wintersteiger, Monats Chem., 113, 509 (1982)
- 3.- F. Tomás Vert, I. Zabala Sanchez, A. Olba Torrent, J. Photochem 23, 355 (1983)
- 4.- M. Balón, M.A. Muñoz, J. Hidalgo, M.C. Carmona, J. Photochem, 36, 193 (1987)
- 5.- J. Hidalgo, C. Carmona, M. Balón, M.A. Muñoz, Pharm. Weekblad, 12, 142 (1990)

III - 05 CAMBIOS ESTRUCTURALES DE LA FOSFODIESTERASA II EN PRESENCIA DE MAGNESIO Y DISOLVENTES ORGANICOS. ESTUDIO FLUORIMETRICO.

M. Carvera, R. Tejero, P. Medina y B. Calde, Dpto. Química Física, F. Químicas, Universitat de València, c/Dr. Moliner, 50, 46100 Burjassot (Valencia).

J.M. Moreno y J.V. Sinisterra, Dpto. Química Orgánica y Farmacéutica, F. Farmacia, Universidad Complutense, Ciudad Universitaria, 28040 Madrid.

Desde el punto de vista biotecnológico, la fosfodiesterasa de bazo tiene un interés especial, ya que, debido a su acción exonucleásica, es capaz de reducir la concentración en ácidos nucleicos de los C.P.U. (concentrados proteínicos unicelulares). La verificación de la estabilidad de proteínas en medios diferentes a las condiciones fisiológicas (disolventes no acuosos) es una aplicación prometedora de la tecnología de ingeniería de proteínas, especialmente en su vertiente de biocatálisis¹). Evidentemente, el estudio de la relación estructura-actividad de dichas enzimas es fundamental para la comprensión de la estabilidad y actividad de las mismas.

En este trabajo, se ha tratado de analizar cuáles son las alteraciones conformacionales en la fosfodiesterasa de bazo por modificación de la polaridad del medio (efecto disolventes orgánicos), condiciones de pH, temperatura y presencia de cationes divalentes. Como técnica básica se ha utilizado la espectroscopia de fluorescencia, una de las más sensibles a los cambios conformacionales de proteínas, principalmente si se encuentran involucrados aminoácidos aromáticos (Trp). Paralelamente, se ha estudiado la fosfodiesterasa de bazo en las mismas condiciones, pero desde el punto de vista de su actividad enzimática²).

De esta forma, relacionando los máximos de actividad y las posibles alteraciones en la estructura de la proteína, se ha intentado explicar estos cambios a nivel molecular. Parece ser que las condiciones óptimas de reactividad de la fosfodiesterasa II (T=37°C, pH=5.15, [Mg²⁺]=20 mM) son las que hacen que la proteína adopte una estructura tal que los Trp queden expuestos parcialmente al disolvente sin que la desnaturalización sea aún importante. Los disolventes orgánicos provocan una desactivación de la enzima, que se refleja en fluorescencia en un quenching muy pequeño o incluso a veces negativo, que indicaría una protección de los Trp en el interior de la proteína.

BIBLIOGRAFIA

- 1.-F.H. Arnold, Protein Engineering, 2 (1), 21 (1988).
- 2.-J.M. Moreno, J.V. Sinisterra y A. Ballesteros. J. Mol. Catal., 62(3), 341 (1990).

**β -CARBOLINES AS PHOTOSENSITIZERS.
PHOTOPHYSIC PROPERTIES.**

A. Dias^a, A. Varela^b, A. Maçanita^a, M. Miguel^b

^a-C. T. Q. B. Apartado 127, 2780 Oeiras, Portugal

^b-Departamento de Química da Universidade de Coimbra, 3049 Coimbra, Portugal

Photophysical studies on photosensitizers are very important due to their photo-action against insects, fungi, bacteria and viruses (1). β -carbolines (9-H-pyrido[3,4-b]indols) are markedly fluorescent alkaloids of considerable biological and pharmacological interest (2,3). Recent studies have been focussed on their neurological effects and phototoxicity to various organisms, including mammalian viruses, although the mechanism of action of these photosensitizers is not well understood (4,5).

Although fluorescence studies of β -carbolines are commonly reported (6), there is an almost complete lack of a systematic overview of their fluorescence behaviour and excited state reactivity.

The principal aim of our work is to explore the photophysical properties of some β -carbolines, in different solvents and systems.

In the present study we report the absorption and emission spectra and fluorescence quantum yields of norharmane, harmane and harmine in methanol, benzene and dioxane-water mixtures. The steady state results are compared with dynamic state measurements of different excited species lifetimes.

The results will be discussed in terms of the excited state equilibria behaviour.

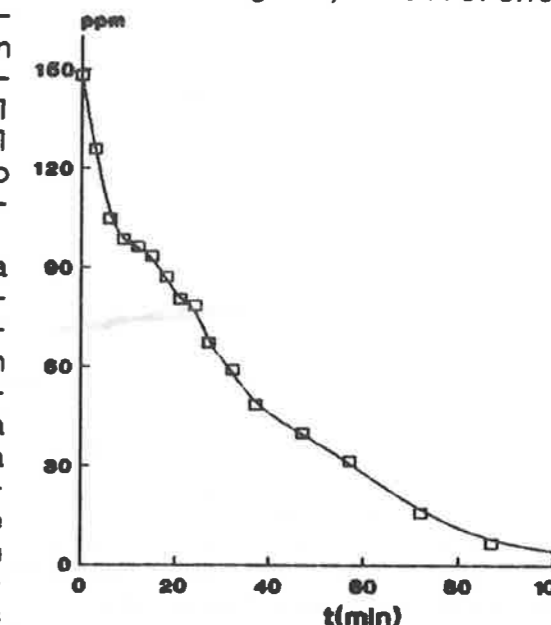
1. T. J. Dougherty, Photochem. Photobiol., 1987, 45(6), 879-889.
2. W. E. Muller, J. K. Fehske, H. O. Borhe, M. Wollert, C. Nanzand, H. Rommelspacher, Pharmacol. Biochem. Behav., 1981, 14, 693.
3. C. Braestrup, M. Nielsen, C. E. Olsen, Proc. Natl. Acad. Sci. USA, 1980, 77, 2288.
4. J. B. Hudson, E. A. Graham, G. H. Towers, Photochem. Photobiol., 1986, 43, 21.
5. J. B. Hudson, G. H. Towers, Photochem. Photobiol., 1988, 48(3), 289-296.
6. Wolfbeis et al., Monatshefte für Chemie, 1982, 113, 509-517; Sakurovs et al., J. Photochem., 1982, 18, 1-8; Hidalgo et al., J. Chem. Soc. Perkin Trans., 1990, 2, 65-71.

Acknowledgement: We thank J. N. I. C. T. for the partial financial support of this project (BM/195/90-IF).

S. Esplugas, E. Chamarro, P. Aires, E. Gal, Departamento de Ingeniería Química y Metalurgia. Universidad de Barcelona. Martí i Franqués, 1, 08028-Barcelona (SPAIN)

La degradación fotoquímica del pesticida organofosforado malatión en solución acuosa ha sido objeto de estudio mediante la utilización de radiación ultravioleta, sola o en combinación con el peróxido de hidrógeno, a diferentes valores de acidez. El estudio se ha llevado a cabo en un fotorreactor anular (Vicente, 1983) con un caudal de radiación incidente al reactor en el intervalo 240-250 nm de 2.04 μ einstein/s.

Se ha observado que para tiempos cortos de irradiación la velocidad de descomposición de malatión sigue una cinética de primer orden respecto a la radiación absorbida. Para tiempos mayores la aparición de fotoproductos que absorben radiación provocan una disminución de la velocidad de reacción. De los resultados obtenidos (Tabla I) conviene señalar que las velocidades de las reacciones oscuras son despreciables frente a las fotoquímicas (Wolfe, 1977), la influencia del pH del medio, así como un gran incremento en la velocidad de reacción al utilizar agua oxigenada (Figura 1), que a la vez disminuye en gran medida el pardeamiento de las disoluciones irradiadas.



malatión (ppm)	pH	irradiación (min)	degradación (%)	rend. cuántico (mol/einstein)
48	5.57	60	100.0	0.070
70	4.17	150	88.0	0.074
60	4.39	175	96.2	0.067
115	6.51	150	84.9	0.023
230	10.23	200	89.6	0.033

TABLA I

BIBLIOGRAFIA

1. Vicente, M. y Esplugas, S., Afinidad, 40, 453-457 (1983)
2. Wolfe, N.L., Zepp, R.G., Gordon, J.A., Baughman, G.L. y Cline, D.M., Environ. Sci. Technol., 11, 88, 93 (1977)

III - 08 FOTOFISICA DE POLIMEROS INORGANICOS

Inés F. Piérola, Arturo Horta, Dpto. de Química Física, Fac. de Ciencias, UNED, 28040 Madrid. Cati Salom, Dpto. de Química y Materiales Aeroespaciales, ETSI Aeroespaciales, Univ. Politécnica, 28040 Madrid. Irmina H. Fuentes, Dpto. de Química Física, Fac. de CC Químicas, Univ. Complutense, 28040 Madrid. Antonio Maçanita, Dpto. de Química, Centro de Tecnología Química e Biológica, 2780 Oeiras, Portugal.

La emisión de excímero de polímeros vinil-aromáticos, contiene una gran información respecto de sus distribuciones conformacionales de equilibrio y respecto de la dinámica macromolecular. En el caso de polímeros inorgánicos como los siloxanos, las rotaciones en torno a enlaces del esqueleto tienen lugar en tiempos del orden del nanosegundo (1) y por lo tanto, la fluorescencia de excímero constituye una herramienta muy útil en la determinación de parámetros cinéticos relativos a esos movimientos macromoleculares. Sin embargo, extraer esa información es en general bastante difícil porque la emisión de excímero es el resultado del balance de varios procesos que coexisten y en principio desconocemos la participación relativa de cada uno de ellos.

En este trabajo presentamos un modelo que permite determinar la contribución a la relación de fluorescencia de los distintos tipos de excímeros mediante medidas simples de estado estacionario. El mencionado modelo permite además explicar la variación con la viscosidad de la relación de fluorescencia de un conjunto de polímeros inorgánicos basados en el metilfenilsiloxano y es aplicable también a otros polímeros en el régimen de bajas temperaturas cuyos resultados han sido publicados previamente (2,3).

BIBLIOGRAFIA

1. A. Maçanita, I. F. Piérola y A. Horta, MACROMOLECULES 24, 0000 (1991)
2. C. S. Renamayor, M. R. Gómez-Antón e I. F. Piérola, J. APPL. POLYM. SCI., SYMP. 45, 317-328 (1990)
3. R. M. Masegosa, I. H. Fuentes, A. Horta e I. F. Piérola, POLYMER 28, 231-235 (1987)

III - 09 ESTUDIO ESPECTROSCOPICO DE COLORANTES ADSORBIDOS EN ARCILLAS

M.J. Tapia Estévez, F. López Arbeloa, T. López Arbeloa e I. López Arbeloa
Dpto. Química-Física, Univ. País Vasco. Apartado 644, 48080 BILBAO

El estudio de las propiedades superficiales de las arcillas y de los complejos formados por materiales arcillosos con moléculas orgánicas ha generado un gran interés científico e industrial. La fotoquímica es otra área interesada en la asociación organo-arcillosa ya que la estructura de la arcilla puede dirigir en gran medida las reacciones fotoquímicas de productos orgánicos absorbidos en ellas.

Nuestro interés se centra en los sistemas colorante-arcilla, utilizándose tanto la técnica de absorción UV-Vis. (espectro de absorción) como técnicas de fluorescencia (espectro fluorescente, curvas de desactivación radiativas y anisotropía).

Las arcillas empleadas en este estudio son de bajo contenido en hierro con el fin de evitar la desactivación fluorescente del colorante por la presencia de este metal. Se utilizan arcillas del tipo esmectitas, caracterizadas por su alta capacidad de adsorción por intercambio iónico, con tamaño de partícula inferior a 0,2 micras.

El estudio fotofísico de los colorantes adsorbidos en arcillas plantea serias controversias. Así, el fenómeno de metacromasis (gradual sustitución de la principal banda de absorción por una banda a mayores longitudes de onda) observado en los espectros de absorción de colorantes adsorbidos en arcillas ha sido atribuido a dos mecanismos diferentes: *i*) la interacción de los pares de electrones sin compartir de los oxígenos superficiales de la arcilla con los electrones π del colorante [1]; *ii*) la formación de agregados moleculares del colorante en la superficie de la arcilla [2].

La aplicación de la teoría de excitones [3] en el estudio de las propiedades fotofísicas de la rodamina 6G adsorbida en Laponita es el primer paso que pretende clarificar la discusión planteada.

Bibliografía.

- [1] Yariv et al.; J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2 86 (1990), 1593
- [2] Schoonheydt et al.; Clays Clay Miner. 36 (1988), 214
- [3] López Arbeloa et al.; J.Chem.Soc., Faraday Trans. 2 84 (1988),

T. López Arbeloa, F. López Arbeloa, M.J. Tapia Estévez e
L. López Arbeloa

Dpto. Química Física, Univ. País Vasco. Apartado 644, 48080
BILBAO

Las cumarinas son los colorantes más utilizados en los láseres sintonizables de la zona más energética del espectro visible. Debido a esta y a otras aplicaciones fotofísicas, fotoquímicas y biológicas [1], el estudio de las cumarinas en disolución ha experimentado un creciente interés científico.

Los espectros de fluorescencia de las cumarinas presentan un gran desplazamiento Stokes, indicando un aumento del momento dipolar del estado excitado respecto al fundamental. Esto se ha atribuido a una redistribución electrónica del sistema- π del cromóforo que genera un estado de transferencia de carga intramolecular (estado ICT) [2].

Las características fotofísicas de las cumarinas dependen tanto de la estructura molecular del colorante como del medio [3]. En este trabajo se presenta las propiedades fotofísicas (espectros de absorción y fluorescencia y curvas de desactivación fluorescente) de varias 7-amino cumarinas en disolución acuosa y etanólica a distintos pHs. Se discute el efecto de la alquilación del grupo amino del colorante, el efecto de la naturaleza del medio, así como de la concentración de iones hidroxilo en la disolución.

Bibliografía.

- [1] B.M. Krasavitskii y B.M. Bolotin, *Organic Luminescent Materials*, VCH Verlagsgesellschaft MBH, Weinheim - FRG, (1988).
[2] W. Rettig, A. Klock; *Can. J. Chem.* **63** (1985), 1649.
[3] F.P. Schaefer, *Dyes Laser*, Springer Verlag, Berlin (1977).

III-11 ESPECTROS DE POLARIZACION DE FOSFORESCENCIA EN QUINOLEINAS

F. Márquez, I. Zabala, A. Olba, F. Tomás.

Departamento de Química-Física. Facultad de Químicas. Universidad de Valencia.
Dr. Moliner 50, 46100-Burjassot (Valencia).

El comportamiento fotofísico de heterociclos de nitrógeno ha sido objeto de un importante estudio en los últimos años. Gran parte de este trabajo se ha centrado en la caracterización de estados de tipo $n \rightarrow \pi^*$, responsables de la mayor parte de los procesos atípicos presentes en estas moléculas, así como el estudio de desexcitaciones por vía no radiativa, derivada de la aproximación entre estados electrónicos.

En el presente trabajo, hemos estudiado los espectros de excitación, fluorescencia, fosforescencia y polarización de 3-metilquinoleína y 3-bromoquinoleína en metilciclohexano (MC) y etanol a 77K. Así mismo hemos determinado los rendimientos cuánticos del estado singlete (a la temperatura de 20°C) y tiempos de vida media del estado triplete (a 77K) en los dos disolventes.

En ambas moléculas se ha observado que la transición 0-0 de fosforescencia presenta un grado de polarización negativo cuando se excita a una longitud de onda correspondiente a un estado de tipo $^1\pi \rightarrow \pi^*$, siendo este el comportamiento típico de estados triplete de naturaleza $^3\pi \rightarrow \pi^*$.

A la vista de todos los resultados hemos postulado un posible mecanismo de acoplamiento spín-órbita (1), evidenciándose además un "efecto de proximidad" (2) que se modifica de forma importante con el disolvente.

BIBLIOGRAFIA

- (1) E.C. Lim, J.H.H. Yu; *J. Chem. Phys.* **47** (1967), 3270.
(2) T. Lai, E.C. Lim; *Chem. Phys. Letters*, **73** (1980), 244.

DETERMINACION DE NUMEROS DE AGREGACION Y RADIOS DE SISTEMAS MICELARES INVERSOS

E. Pérez-Benito, M. Valiente y E. Rodenas*
Departamento de Química Física, Universidad de Alcalá de Henares,
Alcalá de Henares, 28871-Madrid

En el presente trabajo se presentan los datos obtenidos de números de agregación y radios de las gotas de agua de sistemas micelares inversos, utilizando medidas de quenching de fluorescencia en estado estacionario, de acuerdo con el tratamiento teórico desarrollado por Turro y Yekta(1).

Como sonda fluorescente se ha utilizado el ácido pirenobutírico, y como quencher estático el cloruro de N-cetilpiridinio(2). Se han estudiado las micelas inversas de los sistemas ternarios CTAB/Alcohol/H₂O y SDS/Alcohol/H₂O, con los alcoholes 1-hexanol y 1-butanol.

1) Turro, N.; Yekta, A.; J. Am. Chem. Soc., **100**, 5951 (1978)

2) Malliaris, A.; Lang, J.; Zana, R.; J. Chem. Soc. Faraday Trans. II, **82**, 109 (1986)

F.Mendicuti, E.Saiz, Departamento de Química Física,
Universidad de Alcalá de Henares.28871 Alcalá de
Henares, Madrid, Spain.
W.L.Mattice, Institute of Polymer Science, The
University of Akron, Akron, OH44325-3909, USA.

La formación de excimeros intramoleculares en compuestos modelo del tipo A-B_m-A o en polímeros de unidad repetitiva -A-B_m-, y su dependencia con A, B y m, donde A es un grupo cromóforo, B es un separador flexible y m un número entero, es un fenómeno que venimos estudiando desde hace tiempo¹⁻⁷.

En este caso hemos medido la relación I_D/I_M en compuestos bicromofóricos del tipo Py-COO-(CH₂)_m-OOC-Py, donde m =2-6, en disolventes de distinta viscosidad. En todos los diesteres, los valores de I_D/I_M disminuyen al aumentar la viscosidad del disolvente. En el límite, a viscosidad infinita, I_D/I_M es una función del tipo "odd-even" de m para m=2-5 y los valores a m=5 y 6 son casi idénticos.

Un análisis de probabilidades de las conformaciones con geometría adecuada para dar excimeros intramoleculares, usando el Modelo de Isómeros Rotacionales (RIS)⁸ permite racionalizar esta conducta.

REFERENCIAS.-

- 1.-F.Mendicuti, V.N. Viswanadhan y W.L. Mattice. Polymer, **29**, 875 (1988).
- 2.-F.Mendicuti, B. Patel, V.N. Viswanadhan y W.L. Mattice, Polymer, **29**, 1669 (1988).
- 3.-F.Mendicuti, B. Patel, D.H.Waldeck y W.L. Mattice, Polymer, **30**, 1680 (1989).
- 4.-I.Bahar y W.L. Matice, J. Chem. Phys. **90**,6783 (1989).
- 5.-F.Mendicuti, B.Patel y W.L.Mattice Polymer, **31**,453 (1990).
- 6.-F. Mendicuti, B. Patel y W.L. Mattice, Polymer, **31**, 1877 (1990).
- 7.-B. Patel, F. Mendicuti y W.L. Mattice, enviado.
- 8.-P.J. Flory, Macromolecules, **7**, 381 (1974).

III - 14 TAUTOMERIZACION EN LOS ESTADOS FUNDAMENTAL Y EXCITADO DEL 2-(3'-HIDROXI-2'-PIRIDIL)BENCIMIDAZOL

M. Mosquera, J.B. Rodríguez González, M.C. Ríos, F. Rodríguez Prieto, M. Novo, Dpto. Química Física, Facultad de Química, Univ. Santiago, 15706-Santiago de Compostela.

Continuando con la más reciente labor investigadora del grupo⁽¹⁾ se han analizado los espectros de absorción y fluorescencia del 2-(3'-hidroxi-2'-piridil)bencimidazol (3H2PBI) en agua y disolventes orgánicos. La absorción en agua da lugar a dos bandas cuyos máximos se sitúan a 330 nm (I) y 380 nm (II), mientras que se observa únicamente emisión de una especie cuyo espectro muestra un gran desplazamiento Stokes respecto a la banda I y se solapa con la II. La excitación en el máximo de las dos bandas conduce al mismo espectro de emisión. En el resto de los disolventes empleados el espectro de absorción presenta sólo la banda más energética (I) y el de fluorescencia muestra un gran desplazamiento respecto a él.

Una posible interpretación del comportamiento experimental de esta molécula en disolución acuosa en el estado fundamental es la existencia de una forma enólica y otra cetónica en equilibrio que dan lugar a las bandas de absorción I y II respectivamente. En otros disolventes estaría presente sólo la forma enólica en concentración significativa. En todos los disolventes estudiados la única especie que emite sería la forma ceto, lo que explica los desplazamientos Stokes observados. Esta asignación de la banda de fluorescencia a la forma ceto coincide con la propuesta por KONDO⁽²⁾ para esta misma especie en algunos disolventes orgánicos.

BIBLIOGRAFIA

- (1) RODRIGUEZ PRIETO, F.; MOSQUERA, M.; NOVO, M. J. *Phys. Chem.* 1990, 94, 8536.
- (2) KONDO, M. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 1978, 51, 3027.

III - 15 UTILIDAD ANALITICA DE LOS PROCESOS FOTOFISICOS Y FOTOQUIMICOS QUE PRESENTAN LOS DERIVADOS DE 1,10-ANTHRAQUINONA

A. Navas Díaz, Departamento de Química Analítica, Facultad de Ciencias, Universidad de Málaga, 29071-Málaga.

En el medio fluido en que se realiza la espectroscopia analítica de antraquinonas tienen lugar, en el estado fundamental y en el estado excitado, interacciones con otras moléculas de su medio ambiente que pueden afectar a la naturaleza de la luminiscencia, ejerciendo un efecto profundo sobre el espectro electrónico (1). Esto ocurre con las reacciones ácido-base, complejación, oxidación-reducción y otras interacciones intermoleculares. Conocer los procesos que se producen durante el tiempo de vida de los estados excitados y su influencia sobre la luminiscencia y los espectros electrónicos permite establecer las condiciones analíticas óptimas para la determinación de los solutos interaccionantes.

Considerados negativamente, los efectos espectroscópicos de las reacciones que se producen en los estados excitados se manifiestan como interferencias, en forma de atenuación de fluorescencia, tanto si el producto de reacción no es fluorescente como si el fotoproducto es fluorescente pero su espectro se ha desplazado a otra región. La atenuación de fluorescencia que se produce en ambos casos es indeseable porque disminuye la sensibilidad del análisis.

En el aspecto positivo, mediante una reacción fotoquímica en la que se origina una especie luminiscente es posible cuantificar analitos que no absorben radiación UV-visible. De particular interés es el uso de reactores fotoquímicos postcolumna en cromatografía líquida o en cromatografía de capa fina.

Basados en las fotoreacciones de antraquinonas, existen dos sistemas que se emplean en cromatografía líquida para detectar compuestos que no absorben radiación UV-visible (2). En el primero de ellos, se produce H₂O₂ en la reacción de los compuestos, que son dadores de átomos de hidrógeno, con antraquinona-2,6-disulfónico fotoexcitada. El H₂O₂ producido se detecta mediante la reacción quimioluminiscente con luminol. En el segundo esquema, el derivado de antraquinona es fotoreducido, por analitos dadores de hidrógeno, al correspondiente dihidroxiantraceno, que se cuantifica por medidas de fluorescencia.

El decaimiento de luminiscencia es un proceso dependiente del tiempo que proporciona selectividad en análisis químico. Los tiempos de vida de fluorescencia son una característica del compuesto y su medida se puede emplear como parámetro adicional a las longitudes de excitación y emisión, para caracterizar y cuantificar las diferentes especies de una mezcla (3).

BIBLIOGRAFIA

- 1.- A. Navas Díaz, *J. Photochem. Photobiol., A: Chem.*, 53, 141 (1990)
- 2.- J. R. Poulsen, J. W. Birks, *Anal. Chem.*, 62, 1242 (1990)
- 3.- J. R. Lakowicz, *Principles of Fluorescence Spectroscopy*, Plenum, New York 1983

III - 16 FLUORESCENCIA DEL PIRENO EN REACCIONES DE CURADO

M.C. Noguerales y J. Baselga
Dpto. Materiales y Producción Aeroespacial, E.T.S.I.
Aeronáuticos (UPM), Pza. Cardenal Cisneros 3, 28040
Madrid.

En este trabajo se presenta la aplicación de una sonda fluorescente (pireno, Py) al estudio del curado de resinas epoxi¹.

El sistema empleado es un adhesivo típico², constituido por mezclas de DGBA con un caucho nitrílico (CTBN) como modificador de tenacidad, en distintas proporciones. El catalizador ha sido piperidina (5% w/w) y la temperatura de curado se ha fijado en 120 C.

La λ_{exc} del Py ha sido 315 nm para disminuir la emisión intrínseca de la resina epoxi. En estas condiciones se observa emisión del Py a 380, 390 y 400 nm, que corresponden a bandas de resolución vibracional.

A medida que transcurre la reacción de curado la intensidad de fluorescencia a 390 nm (I_f) aumenta, observándose cambios también en las razones de fluorescencia I_{390}/I_{380} y I_{380}/I_{400} .

El aumento de la I_f del Py se justifica por el aumento de viscosidad del sistema con el avance de reacción. La hipótesis de que la constante de desactivación no radiativa depende inversamente de la viscosidad³, junto con la ecuación de William, Landel y Ferry, basada en consideraciones de volumen libre, nos han permitido relacionar analíticamente la I_f con la cinética del proceso.

Por otra parte, la variación de las razones de fluorescencia con el tiempo de curado nos informan de cambios en la polaridad del sistema durante la reacción⁴, lo cual es compatible con la segregación del caucho en fase separada.

BIBLIOGRAFIA

- 1.- A. Stroecks, M. Shmorhun, A.M. Jamieson, R. Simha, *Polymer* **29**, 467 (1988).
- 2.- L.C. Chan, J.K. Gillham, A.J. Kinloch y J. Shaw, "Rubber Modifies Epoxies", C.K. Riew, J.K. Gillham Eds., Cap. 15, Am. Chem. Soc., Adv. Chem. Ser. 208 Washington (1984)
- 3.- R.O. Loufty, B.A. Arnold, *J. Phys. Chem.*, **86**, 4205 (1982).
- 4.- K. Kalyanasundaram, C. Thomas, *J. Am. Chem. Soc.*, **99**, 2040 (1977).

III - 17 PROPIEDADES FOTOFISICAS DE LOS PORFICENOS

Santiago Nonell, CETS Institut Químic de Sarrià, c / Institut Químic de Sarrià s/n, 08017 - Barcelona

Pedro F. Aramendía y R. Martín Negri, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Departamento de Química Inorgánica, Analítica y Química Física. Universidad de Buenos Aires, 1428 Buenos Aires, Argentina

Silvia E. Braslavsky y Klaus Heihoff, Max-Planck-Institut für Strahlenchemie, Stiftstraße 34-36, D - 4330 Mülheim a.d. Ruhr, R.F.A

Se presenta un método para determinar el rendimiento cuántico de formación de triplete, Φ_T , que evita muchos de los problemas que suelen aparecer al estudiar propiedades de tripletes por flash fotólisis. La estrategia consiste en determinar la energía de los tripletes, E_T , por fosforescencia en el infrarrojo cercano y la energía almacenada por estos tripletes, $E_T \times \Phi_T$, por espectroscopía optoacústica. La combinación de ambos resultados permite determinar los valores de Φ_T independientemente de las propiedades de absorción de los tripletes. Como ejemplo se aplicación se determinan las propiedades fotofísicas del porfíceno y su tetra-n-propil derivado. Se determina además la capacidad de estos compuestos de generar oxígeno singulete, $O_2(1\Delta_g)$, por transferencia de energía desde su estado triplete al oxígeno, Φ_Δ . Se usa para ello la versión resuelta en el tiempo de la técnica de emisión en el infrarrojo cercano. Los valores de Φ_Δ obtenidos están en concordancia con los valores de Φ_T .

BIBLIOGRAFIA

S. Nonell, P.F. Aramendía, K. Heihoff, R.M. Negri y S.E. Braslavsky, *J. Phys. Chem.*, **94**, 5879 (1990)

R. Bensasson, E.J. Land, *Trans. Faraday. Soc.*, **67**, 1904 (1971)

S.E. Braslavsky, K. Heihoff, en *Handbook of Organic Photochemistry*, Ed. J.C. Scaiano; CRC Press: Boca Ratón, FL, 1989, pp 327-356.

E. Vogel, M. Köcher, H. Schmickler, y J. Lex, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **25**, 257 (1986)

III - 18 COMPLEJOS METALICOS LUMINISCENTES PARA LA CONSTRUCCION DE SENSORES QUIMICOS DE FIBRA OPTICA. APLICACION A SENSORES DE pH Y CO₂.

G. Orellana,^a M. C. Moreno Bondi^b y E. Segovia,^b Departamentos de Química Orgánica I (a) y Química Analítica (b), Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Complutense, 28040 Madrid.

En los últimos años, la introducción de las *fibras ópticas* en el diseño y construcción de sensores químicos para muy diversos analitos (pH, haluros, sulfuro, hierro, aluminio, oxígeno, CO₂, glucosa,...., por citar algunos), ha supuesto un notable avance en la química analítica moderna.¹ Ello está motivado por las múltiples *ventajas* que aporta la utilización de "guías de luz" en dichos dispositivos: posibilidad de medida en lugares remotos y/o peligrosos, facilidad de miniaturización, biocompatibilidad, selectividad, capacidad multianalítica, entre otras.²

Básicamente, un dispositivo que emplea un sensor de fibra óptica consta, además, de una fuente luminosa, un sistema de monocromación, un detector y el terminal sensible propiamente dicho. El "corazón" del dispositivo es la *fase reactiva* que contiene el cromóforo o luminóforo cuyas propiedades ópticas (absorbancia, reflectancia, luminiscencia,...) son *moduladas* por la interacción con el analito de interés. La preparación y caracterización de nuevos compuestos que exhiban tales propiedades resulta, por tanto, de crucial importancia.

La reciente utilización de complejos polipiridílicos de Ru(II) como indicadores para la determinación óptica de oxígeno,^{3a} (a través del proceso fotoinducido $Ru(NN)_3^{2+} + {}^3O_2 \rightarrow Ru(NN)_3^{2+} + {}^1O_2$) ha supuesto una importante mejora, por las propiedades únicas que presentan estos compuestos para su empleo en "optrodos": intensa absorción en el visible, gran desplazamiento de Stokes, estados excitados de larga vida y buena fotoestabilidad. Asimismo, también se han aplicado como transductores en la construcción de optrodos para glucosa.^{3b}

La preparación y caracterización del $Ru(pzth)_3^{2+}$ (*pzth* = 2-(2-pirazinil)tiazol) nos ha permitido llevar a cabo la construcción de sensores de fibra óptica basados en la desactivación dinámica de la luminiscencia de dicho compuesto por transferencia protónica desde ácidos de Brønsted presentes en el medio.⁴ Este principio se ha aplicado por primera vez a la determinación de pH y CO₂ mediante la variación de la intensidad y/o tiempo de vida de la luminiscencia emitida por el complejo.

(1) R. Seitz, "Optical sensors based on immobilized reagents", en "Biosensors: Fundamentals and applications", A. P. F. Turner (ed.), Oxford Univ. Press, Oxford, 1987.

(2) C. Cámara, M. C. Moreno y G. Orellana, "Chemical sensing with fiberoptic devices", en "Biosensors with fiberoptics", L. B. Wingard y D. L. Wise (eds.), The Humana Press, Clifton, NJ, 1991 (en prensa).

(3) (a) O. S. Wolfbeis, L. J. Weis, M. J. P. Leiner y W. E. Ziegler, *Anal. Chem.* **1988**, *60*, 2028. (b) M. C. Moreno-Bondi, O. S. Wolfbeis, M. J. P. Leiner y B. P. Scahffar, *Anal. Chem.* **1990**, *62*, 2377.

(4) G. Orellana y M. C. Moreno Bondi, Patente Española 9002740 (29 Oct. 1990).

TRANSFERENCIA ELECTRONICA FOTOINDUCIDA EN COMPLEJOS METALICOS UNIDOS AL ADN: PAPEL DE LA DOBLE HELICE DEL BIOPOLIMERO.

G. Orellana,¹ A. Kirsch-De Mesmaeker,² J. K. Barton³ y N. J. Turro, Columbia University, New York, NY 10027 (USA).

Direcciones actuales: (1) Dpto. de Química Orgánica I, Facultad de Química, Universidad Complutense, E-28040 Madrid (España); (2) Unidad de Química Orgánica, Facultad de Ciencias, Université Libre de Bruxelles, B-1050 Bruxelles (Bélgica); (3) División de Química e Ingeniería Química, California Institute of Technology, Pasadena, CA 91125 (USA).

Recientemente se ha estudiado la *interacción* de complejos polipiridílicos de metales de transición con el ADN y otros polinucleótidos utilizando diversas técnicas, entre las que se incluyen diálisis, absorción UV-VIS, dicroísmo circular, utilización de ADN plásmidos, voltametría cíclica, etc.¹ En el caso de los quelatos de Ru(II), los experimentos de espectroscopía de luminiscencia en estado estacionario y con resolución temporal por conteo de fotones individuales (SPC) han proporcionado una valiosa información a este respecto.² Así, además de una interacción inespecífica de tipo electrostático, se han detectado otros dos modos de enlace no covalente de los complejos de Ru(II) al ADN: una adsorción en el surco menor de la doble hélice y una intercalación (parcial) en el apilamiento de bases nitrogenadas.¹

Dado que un estudio previo³ parecía indicar que la doble hélice del ADN podía actuar como medio *conductor* en reacciones de transferencia electrónica fotoinducida entre especies unidas a dicho biopolímero, hemos abordado la presente investigación a fin de elucidar el papel del ADN en tales procesos fotoquímicos.

En presencia de polinucleótidos de doble hélice (*poli(dA-dT).poli(dA-dT)* ó *ADN natural*), la velocidad de transferencia electrónica entre los complejos fotoexcitados $Ru(tap)_2(hat)^{2+}$ ó $Ru(phen)_3^{2+}$ (*tap* = 1,4,5,8-tetraazafenantreno, *hat* = 1,4,5,8,9,12-hexaazatrifenileno, *phen* = 1,10-fenantrolina) y desactivadores catiónicos adecuados (*etidio*, $Ru(NH_3)_6^{3+}$, MV^{2+} ó $M(phen)_3^{3+}$), se incrementa 1-2 órdenes de magnitud respecto a las correspondientes fotorreacciones en medio microhomogéneo acuoso ($k_q = 0.3-1.8 \times 10^9 M^{-1} s^{-1}$). Además, el aumento es más pronunciado cuanto mayor es la constante de afinidad del desactivador. Se observa un efecto similar si los biopolímeros se reemplazan por poli(estireno sulfonato) sódico (PSS).

La aceleración del proceso de transferencia electrónica parece deberse, principalmente, al efecto de *acumulación* de los reactivos en el campo electrostático del polianión. Cuando se evalúan concentraciones "locales", las constantes de velocidad resultantes son, al menos, 1000 veces menores que cuando los reactivos están libres, reflejando por tanto una pérdida de movilidad de los mismos por la unión a los polinucleótidos.

(1) J. K. Barton, *Comments Inorg. Chem.* **1985**, *3*, 321; J. K. Barton, *Science* **1986**, *233*, 727; M. Howe-Grant y S. J. Lippard, *Biochemistry* **1979**, *18*, 5762.

(2) A. Kirsch-De Mesmaeker, G. Orellana, N. J. Turro y J. K. Barton, *Photochem. Photobiol.* **1990**, *52*, 461, y referencias ahí citadas.

(3) M. Purugganan, C. V. Kumar, N. J. Turro y J. K. Barton, *Science* **1988**, *241*, 1645.

III - 20 COMPLEJOS PIGMENTO PROTEICOS DE LA MEMBRANA FOTOSINTETICA BACTERIANA: CONTRIBUCION DEL CAROTENOIDE A SUS PROPIEDADES ESTRUCTURALES Y FUNCIONALES.

J. M. Ramírez, Centro de Investigaciones Biológicas del CSIC, Velázquez 144, 28006 Madrid.

Los pigmentos que participan en los procesos fotofísicos y fotoquímicos primarios de la fotosíntesis están asociados no covalentemente a polipéptidos específicos, formando complejos proteicos u holocromos de composición definida. Por regla general estos holocromos fotosintéticos son componentes intrínsecos de membranas biológicas especializadas, en las que existen además otras proteínas de funciones más o menos directamente relacionadas con la fotosíntesis. Como ocurre en los otros catalizadores biológicos, el papel de la apoproteína en los holocromos fotosintéticos es el de seleccionar los reaccionantes adecuados y establecer entre ellos la distancia y la orientación más apropiadas para el proceso que interesa realizar.

Es frecuente que los holocromos fotosintéticos contengan carotenoides coloreados. Estos pigmentos, además de contribuir a la absorción de luz, suministran rutas inocuas de desexcitación para los estados metaestables de las clorofilas y el oxígeno que aparecen como productos secundarios de los procesos fotosintéticos. De esta forma se protege al sistema fotoquímico y al propio organismo de fotoxidaciones degradativas inespecíficas. Por otra parte, y como constituyentes naturales que son de los holocromos fotosintéticos, los carotenoides contribuyen a las propiedades globales del holocromo a través de sus interacciones moleculares específicas con otros constituyentes del complejo. Así, en el holocromo mayoritario de las bacterias púrpuras, el carotenoide induce actividad óptica en la transición naranja (Q_x) de la clorofila¹ y disminuye la energía de su transición menos energética² (Q_y), mientras que él mismo se dimeriza al integrarse en el complejo^{1,3}. El desarrollo de un método para la obtención de preparaciones del holocromo con contenido carotenoides variable³ permite estudiar cuantitativamente estas interacciones y evaluar la influencia del estado de agregación del carotenoide sobre los procesos de transferencia de energía de excitación en que interviene durante sus funciones como protector y como integrante de la antena colectora de luz.

BIBLIOGRAFIA

- 1.-R. M. Lozano, C. Fernández-Cabrera y J. M. Ramírez, *Biochem. J.* 270, 469 (1990).
- 2.-P. A. Scolnik, D. Zannoni y B. L. Marrs, *Biochim. Biophys. Acta* 593, 230 (1980).
- 3.-J. Zurdo, R. M. Lozano, C. Fernández-Cabrera y J. M. Ramírez, *Biochem. J.*, en prensa.

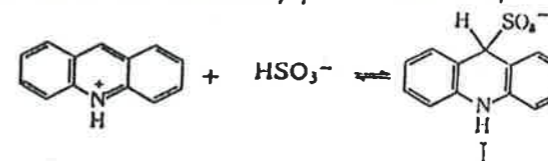
III - 21

ADUCTO ACRIDINA-BISULFITO, I. EXTINCIÓN DE LA FLUORESCENCIA DE ACRIDINA.

M.P. Ros Viquejla, J. Thomas, G. Crovetto. Departamento Química-física, Facultad de Farmacia, Universidad de Granada.

La adición de reactivos nucleofílicos a moléculas heteroaromáticas ha sido ampliamente estudiada. Se ha considerado que muchas de las reacciones de este tipo son iniciadas a través de la adición covalente y reversible del nucleófilo a un doble enlace de la molécula aceptora.

En la acridina, el ataque nucleofílico se produce en el C(9) en el caso de que el nucleófilo sea el ión bisulfito, y da el aducto I,



La formación del aducto está favorecida en disoluciones acuosas en el rango de pH 3-4. En este medio la acridina se encuentra protonada. En el estudio de disoluciones acuosas de acridina desde un pH 1,9 a 11, se ha comprobado que las posiciones de las bandas de absorción correspondientes a las longitudes de onda más elevadas no varían, pero aparece una amplia banda nueva en la región 380-400 nm. Así, del efecto del pH sobre la acridina, se ha obtenido el valor del pK, siendo este 5,62. Los valores del $\log \epsilon$ a pH 3,5 son 4,2 y 3,9 para λ_{max} 353,7 y 337,2 nm, respectivamente.

La emisión fluorescente de la acridina en estas soluciones tiene gran intensidad; esta fluorescencia es debida al ión acridinium. La excitación UV (353-355 nm) de esta molécula produce el estado singlete excitado. El mecanismo de relajación electrónica del estado singlete excitado de la acridina depende del disolvente. El cálculo teórico predice que el estado ¹($\pi\pi^*$) de la molécula es 0,16 eV menor que el estado ¹($n\pi^*$). Los enlaces de hidrógeno perturban los niveles de energía afectando la separación entre ellos, siendo el nivel ¹($n\pi^*$) comparativamente más bajo que el ¹($\pi\pi^*$), aumentando fuertemente la intensidad de la fluorescencia. De numerosos estudios se sabe que la acridina no se dimeriza fotoquímicamente en agua.

El aducto ha sido identificado mediante absorción UV, una banda de absorción a 277,7 nm aparece y se incrementa al aumentar la concentración del ión bisulfito, al igual que disminuyen las bandas características de acridina. Este aducto se muestra con una gran estabilidad medida en función del tiempo. El valor de $\log K_{ad}$ para la adición covalente de SO₃²⁻ a la acridina, calculado con anterioridad, es de 6,04.

La fluorescencia de la acridina disminuye al aumentar la concentración de HSO₃⁻, no observándose ningún cambio en las bandas de emisión. Esto indica que el aducto es no-fluorescente, y que la fluorescencia observada es debida a la acridina no consumida en la reacción. Del estudio de la fluorescencia del aducto se puede observar que al aumentar la temperatura disminuye la fluorescencia, y al aplicar el criterio de Stern-Volmer se sugiere un mecanismo quenching de tipo estático.

BIBLIOGRAFIA

- E. J. Bowen, N. J. Holder, y G. B. Woodger, *J. Phys. Chem.*, 66, 2491, (1962).
K. Kasana, et al., *J. Phys. Chem.*, 85, 1291, (1981).
A. Kellmann, *J. Phys. Chem.*, 81, 1195, (1977).
M. Periasamy, *Proc-Indian Acad. Sci., Chem. Sci.*, 93, 1361, (1984).
I. H. Pitman y L. A. Sternson, *J. Am. Chem. Soc.*, 98, 5234, (1976).

III - 22 LAS FLAVINAS COMO FOTOCATALIZADORES EN EL ESTUDIO DE LAS REACCIONES REDOX EN BIOQUIMICA

M.A. De la Rosa, M. Hervás, J.A. Navarro, M. Roncel, Instituto de Bioquímica Vegetal y Fotosíntesis, Universidad de Sevilla/CSIC, Sevilla
G. Tollin, Dept. of Biochemistry, University of Arizona, Tucson, USA

La fotosíntesis y la respiración, los procesos más importantes en el mundo vivo y constituyentes del ciclo fundamental de la bioenergética, implican la transferencia de electrones entre diferentes sustratos o centros redox. Ambos tienen lugar en orgánulos celulares bien organizados (cloroplastos y mitocondrias) y requieren la participación secuencial de ciertas proteínas con características estructurales y funcionales muy definidas. Esclarecer los mecanismos de transferencia de electrones en tales proteínas, así como la correspondiente relación entre estructura y función, ha llegado a constituir uno de los grandes retos de la bioquímica moderna. En particular, la naturaleza de las interacciones intra- e intermoleculares entre centros redox, la ruta que siguen los electrones al pasar de uno a otro centro, los factores que controlan la velocidad de las reacciones entre proteínas redox (accesibilidad del grupo prostético, conformación del sitio activo), o los principios que regulan la especificidad biológica, son aspectos intensamente sometidos a investigación en la actualidad.

Con objeto de estudiar los mecanismos de transferencia de electrones en proteínas redox, hemos desarrollado un procedimiento de análisis de cinéticas rápidas basado en la utilización de las flavinas -importantes coenzimas redox que se vuelven altamente reactivos y oxidantes cuando son excitados por la luz- como fotocatalizadores. De hecho, las flavinas en su estado metaestable de triplete pueden oxidar una proteína reducida, pero alternativamente pueden reducirse por un donador exógeno (EDTA, semicarbazida) y formar flavosemiquinona, que por el contrario es muy reductora y puede a su vez donar electrones a una proteína oxidada. Al iniciar las reacciones mediante un corto pulso de luz láser para excitar las flavinas, y acoplado el proceso a un sistema espectrofotométrico de alta resolución temporal, el procedimiento resulta de gran utilidad y suministra muy valiosa información acerca de la naturaleza de las reacciones consideradas. Este método lo hemos aplicado con éxito al estudio, entre otros, de las interacciones flavina-proteína en el enzima glutatión reductasa, en los citocromos c550 (respiratorio) y c552 (fotosintético), y en las metaloproteínas ferredoxina y plastocianina.

BIBLIOGRAFIA

1. M.A. De la Rosa, J.A. Navarro, M. Roncel, M. Hervás y G. Tollin, en Trends in Photochemistry and Photobiology (J. Menon, ed.), Council of Scientific Research Integration, Trivandrum, en prensa.
2. M. Roncel, M. Hervás, J.A. Navarro, M.A. De la Rosa y G. Tollin, Eur. J. Biochem., 191, 531 (1990).

Trabajo financiado por DGICYT, Junta de Andalucía, National Institutes of Health y OTAN.

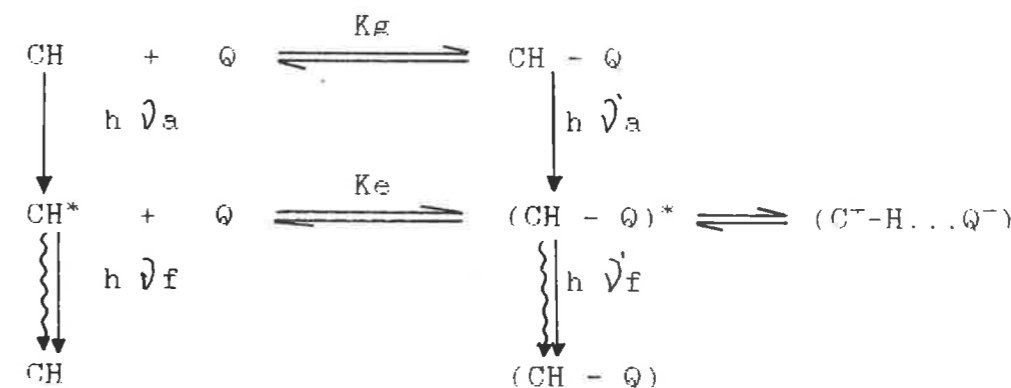
III - 23 QUENCHING DE FLUORESCENCIA DE CARBAZOL POR TROPANOL Y ATROPINA.

E.M. Talavera, B. Quintero, M.C. Cabeza y J.M. Alvarez, Dpto. Química Física, Facultad de Farmacia, Universidad de Granada.

La técnica de *quenching* de fluorescencia ha sido ampliamente utilizada en el estudio de estructura y dinámica de proteínas (1) (2). Al objeto de ampliar el conocimiento sobre algunas características fisicoquímicas de antagonistas colinérgicos, se ha abordado, como estudio previo, el *quenching* de la fluorescencia de carbazol por tropanol y atropina, en disolventes de distintas polaridades.

Los resultados experimentales obtenidos, indican la formación de complejos por enlace de hidrógeno de estequiometría 1:1 (3) (4), tanto en el estado fundamental como en el excitado.

El comportamiento de los sistemas estudiados se puede describir por el esquema siguiente:



BIBLIOGRAFIA

- (1) Eftink, M.R. y Ghiron, C.A., Anal. Biochem., 114, 199-227 (1981).
- (2) Lakowicz, J.R., Principles of fluorescence Spectroscopy, Plenum Press, New York, pp.257-301 (1983).
- (3) Hershberger, M.V., Lumry, R. y Verrall, R., Photochem. Photobiol., 33, 609-617 (1981).
- (4) Roy, R. y Mukherjee, S., Chem. Phys. Lett., 140, 210-214 (1987).

III - 24 ESTUDIO DE LA INTERACCION DEL ACIDO 1-ANILINONAFTALEN-8-SULFONICO CON SEROALBUMINA.

A. Suárez, M.I. Sáñez, Departamento de Química-Física, Facultad de Farmacia, Universidad de Santiago de Compostela.

M. Mosquera, Departamento de Química-Física, Facultad de Química, Universidad de Santiago de Compostela.

En el presente estudio se determinan las características de asociación y de fluorescencia del ANS (ácido 1-anilinaftalén-8-sulfónico) de la seroalbúmina bovina y del complejo formado para tratar de evaluar la constante de asociación de dicho complejo y el posible mecanismo responsable del alto rendimiento cuántico que presenta la asociación ANS-Proteína.

BIBLIOGRAFIA

1.- H. W. Jun, L. A. Luzzi, y P. L. Hsu. J. Pharm. Sci. 61, 1835 (1972)

2.- Sadako Kasai y otros, J. Pharm. Sci. 76, 387 (1987)

3.- G. Sudlow, D. J. Birkett y D. N. Wade, Mol. Pharmacol. 9, 649 (1973)